

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет біотехнології і біотехніки  
Кафедра екобіотехнології та біоенергетики**

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Євгеній КУЗЬМІНСЬКИЙ  
(підпис)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020р.

**Дипломна робота**

**на здобуття ступеня бакалавра**

**за освітньо-професійною програмою «Екологічна біотехнологія та  
біоенергетика»**

**спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія»**

**на тему: «Лігнін як основа для біопластику»**

Виконавля:

студентка IV курсу, групи БЕ-61

Юрченко Ангеліна Володимирівна \_\_\_\_\_

Керівник:

Професор, д.т.н.

Голуб Наталія Борисівна \_\_\_\_\_

Рецензент:

к.б.н., с.н.с.

Клочко Віталій Вікторович \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій дипломній роботі  
немає запозичень з праць інших авторів  
без відповідних посилань.

Студентка \_\_\_\_\_

Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

**Факультет біотехнології і біотехніки**

**Кафедра екобіотехнології та біоенергетики**

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 162 «Біотехнології та біоінженерія»

Освітньо-професійна програма «Екологічна біотехнологія та біоенергетика»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Євгеній КУЗЬМІНСЬКИЙ

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ**

**на дипломну роботу студенту**

**Юрченко Ангеліні Володимирівні**

1. Тема роботи «Лігнін як основа для біопластику», керівник роботи Голуб Наталія Борисівна, д.т.н., професор, затверджені наказом по університету від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р. № \_\_\_\_\_
2. Термін подання студентом роботи \_\_\_\_\_
3. Вихідні дані до роботи: тирса з Сосни звичайної, різні типи лігніну
4. Зміст роботи Провести Аналіз літературних джерел одержання біопластика з лігніну», Навести методи дослідження, що будуть використовуватись в роботі. Провести дослідження виходу лігніну в залежності від концентрації луку та часу проведення процесу за використання статистичної обробки даних. Запропонувати технологічну схему одержання біопластику за використання різних видів лігніну та полімолочної кислоти або полілактиду.
5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо) : 11 рисунків, 3 плакати А1.
6. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Літературний огляд існуючих технологій та вибір оптимальних умов для проведення досліджу	02.03.2020	
2	Проведення дослідження виходу лігніну	13.03.2020	
3	Аналіз та обробка експериментальних даних	23.03.2020	
4	Оформлення результатів експерименту	03.04.2020	
5	Розробка технологічної схеми	17.04.2020	
6	Оформлення креслень	25.04.2020	
7	Написання наукової роботи	25.05.2020	
8	Підготовка доповіді та презентації до неї	01.06.2020	

Студент

Ангеліна ЮРЧЕНКО

Керівник

Наталія ГОЛУБ

## АНОТАЦІЯ

**Актуальність.** Через існуючі екологічні проблеми попит на біопластик дедалі зростає. Вже існує велика кількість біопластиків, які володіють властивостями, які дозволяють їх використовувати у різноманітних сферах людської діяльності, але через свою високу вартість, біопластики все ще не зайняли місце традиційних пластмас.

З метою вирішення цієї проблеми було запропоновано використовувати як сировину для біопластиків відходи різноманітних виробництв. Одним з таких відходів є лігнін – другий найрозповсюдженіший природний біополімер.

Щорічна кількість лігніну, що утворюється на виробництвах за різними оцінками складає від 5 до 15 мільйонів тон, але на сьогоднішній день в Україні майже весь лігнін складається у відвалах.

Пошук технологій переробки лігніну на цінний продукт ведеться тривалий час. Цей напрямок розвивається досить стрімко, так, за останні 20 років кількість статей, які присвячені «застосуванню лігніну» збільшилися більше ніж в 12,5 разів зі 186 публікацій у 2000 році до 2 340 публікацій у 2019 році. Але на сьогоднішній день всього декілька технологій впроваджено у промисловість. Серед підприємств, які виготовляють біопластик з лігніну можна виділити Borregaard LignoTech, LIGNIN FROM RENCOM.

**Метою роботи** є аналіз властивостей біополімерів, до складу яких входить лігнін, та розробка технологічної схеми отримання біопластику на основі лігніну.

**Об'єкт дослідження** – біопластик на основі лігніну.

**Предмет дослідження** – методи виділення лігніну з сировини та технологічні рішення отримання біопластика з лігніновмістної сировини.

Для досягнення мети вирішували такі задачі:

1. Провести аналіз літературних джерел щодо визначення властивостей біопластика в залежності від типу і вмісту лігніну та впливу полімерної

матриці на кінцевий матеріал.

2. Дослідити вихід лігніну в залежності від концентрації лугу, який використовується для проведення екстракції лігніну, та часу екстракції.
3. Запропонувати технологічні схеми утворення біопластика на основі лігніну з лактидом та полілактатом.

**Методи досліджень.** Електрохімічний метод застосовували для визначення кислотності середовища, гравіметричний – для виходу лігніну, статистичні методи – для обробки експериментальних даних.

**Новизна наукової роботи.**

- встановлено вихід лігніну з Сосни Звичайної (*Pinus sylvestris*) в залежності від концентрації лугу та терміну обробки сировини;
- запропоновано технологічну схему отримання біопластику на основі лігніну за використання полілактату та лактиду.

**Ключові слова:** біопластик; лігнін; біополімер; пластик; механічні властивості; матриця; біорозклад.

**Публікації за темою:**

Yurchenko, A., Golub, N., Zhu, Y. Lignin as the Basis for Obtaining Bioplastics. Innovative Biosystems and Bioengineering. 2019. Vol. 3, No. 3. С. 185–197.

## **Abstract**

**Topicality.** Due to various environmental concerns, the demand for bioplastics is growing. There are already a large number of bioplastics that create powerful properties that allow them to be used in various fields of human activity, but due to their high cost, bioplastics have not yet retained the fossil-based plastics.

This problem could be solved by using production waste as a main part of bioplastic. An example of production waste is lignin – the second most abundant biopolymers.

According to various estimates, the annual amount of lignin, which is formed by productions, is from 5 to 15 million tons. Eoday in Ukraine almost all lignin is stored in dumps.

A search for technologies for processing lignin into valuable products has been going on for a long time. This direction is developing sustainable, for instance, over the past twenty years, the number of articles devoted to the use of lignin increased more than 12.5 times from 186 publications in 2000 to 2,340 publications in 2019. However, today the number of technologies introduced into production is extremely small. Among the enterprises that produce bioplastics, one can distinguish Borregaard LignoTech, LIGNIN FROM RENCOM.

**The purpose of the work** is an analysis of the properties of biopolymers, which include lignin, as well as the development of a technological scheme for producing bioplastics based on lignin.

**The object of study** – bioplastic based on lignin.

**The subject of study** – methods for the isolation of lignin from raw materials and technological solutions for producing bioplastics from lignin-containing raw materials.

To achieve the goal, such tasks were set:

1. Analyze literature to determine the properties of bioplastics depending on the type and content of lignin, as well as the type of polymer matrix.
2. Investigate the lignin yield depending on the alkali concentration required for extraction, as well as on the time of the extraction process.

3. Propose a technological scheme for producing lignin-based bioplastics with lactide and poly (lactic acid).

**Research methods.** The electrochemical method was used to determine the acidity of the medium, the gravimetric method was used for lignin yield determination, and the statistical methods were used for experimental data.

**The novelty of scientific work.**

- lignin yield from Scots pine (*Pinus sylvestris*) was established depending on alkali concentration and processing time of raw materials;
- A technological scheme for the production of lignin-based bioplastics using lactide and poly (lactic acid) is proposed.

**Key words:** bioplastic; lignin; biopolymer; plastic; own properties; matrix; biodegradation.

## ЗМІСТ

Список умовних скорочень .....	10
ВСТУП .....	12
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ОДЕРЖАННЯ БІОПЛАСТИКА З ЛІГНІНУ .....	15
1.1 Сучасний стан технологій отримання біопластика у світі .....	15
1.2 Загальні відомості про лігнін.....	18
1.3 Властивості лігніну в залежності від умов отримання .....	21
1.4 Способи одержання полімерів.....	23
1.5 Вплив структури полімерів на їх сполучення з лігніном .....	26
1.6 Зміна властивостей полімерів, що містять лігнін, в залежності від полімерної матриці.....	33
1.7 Вплив вмісту лігніну на властивості отриманих матеріалів .....	34
1.8 Вплив лігніну на здатність полімерних сумішей до розкладу .....	36
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ .....	36
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	38
2.1 Екстракція лігніну .....	38
2.2 Дослідження виходу лігніну в залежності від концентрації луку та часу проведення процесу .....	39
2.3 Статистична обробка даних .....	41
ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ .....	41
РОЗДІЛ 3 ОТРИМАННЯ БІОПЛАСТИКУ .....	42
3.1 Вибір раціональних умов проведення процесу екстракції для найбільшого виходу лігніну.....	42
3.2 Отримання біопластику з ПМК та лігніну .....	45



ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ .....	56
ВИСНОВКИ.....	57
ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА .....	58

### Список умовних скорочень

аЛЛ - ацетильований лужний лігнін;  
АМІМХ - 1-аліл-3-метилімідазол хлорид;  
ГЛ - гідролітичний лігнін;  
ГФП - 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанол;  
ДМАП – диметиламінопиридин  
ДМСО – диметилфторамід  
ДМФ – диметилформамід  
ДМФА - диметилсульфоксил  
ЕВА – етиленвінілацетат;  
еОЛ (м) - естерифікований органосолв лігнін (з м'яких порід дерев);  
КЛ - крафт лігнін;  
ЛЛ - лужний лігнін;  
ЛС – лігносульфонат;  
МДІ - метилдифеніл діізоціонат;  
ПБС – полібутиленсукцинат;  
ПБТ – полібутилентерефталат;  
ПВС - полівініловий спирт;  
ПВХ - полівініл хлорид;  
ПГА - полігідроксиалканоат  
ПГБ – полігідроксибутират;  
ПГБГВ - полігідроксибутират гідроксивалеріат;  
ПЕ – поліетилен;  
ПЕГ – поліетиленгліколь;  
ПЕО - поліетилен оксид;  
ПЕТ – поліетилентерефталат;  
ПКЛ – полікапролактон;  
ПМК – полілактидна кислота;  
ПММА – поліметилметакрилат;  
ПП – поліпропілен;

ПС – полістирол;

РПЗПА - радикальна полімеризація з переносом атомів;

ТПЕ - термопластичні еластоміри

ТПК - термопластичний крохмаль

фЛЛ - функціоналізований за допомогою 4,4'-дифеніл метан диізоціонату лужний лігнін;

ЦЛФЛ - целюлозолітично ферментний лігнін;

LPC+N - особлива форма лігніну, яка отримана в результаті варки лужного лігніну з  $\epsilon$ -капролактоном, що змінюється варкою з  $\beta$ -бутиролактоном;

SEL - steam explosion лігнін;

Td - температура термічного розкладу

Tg – температура склування;

Tm - температура плавлення;

$\epsilon$  – відносне подовження в момент розриву;

E – модуль Юнга.

$\sigma$  – модуль міцності ;

## ВСТУП

Одна з найбільших проблем нинішнього тисячоріччя – це пошук і впровадження екологічно безпечних технологій існування. Прикладом напрямку досліджень у сфері екологічно безпечних технологій існування є пошук технологій отримання біопластиків.

За даними, оприлюдненими групою вчених з Інженерного університету Джорджії [1], до 2030 року тільки у Китаї обсяг відходів неутилізованої пластмаси досягне 111 мільйонів метричних тон. Тому актуальним напрямком досліджень сьогодення є пошук новітніх технологій виробництва біопластику, який мав би властивості подібні до традиційних пластмас, але володів би характерною відмінністю – здатністю до біорозкладу, що допоможе вирішити сучасні проблеми утилізації відходів полімерних матеріалів [2].

Але основний недолік існуючих біопластиків – їх вартість. Так, наприклад, собівартість одного кілограма полімолочної кислоти складає 1,72 €, в той час як виробництво одного кілограма поліетилену низької щільності коштує 1,12 €. Очевидно, що така собівартість біопластиків робить їх не конкурентоспроможними.

З метою зменшення собівартості виробництва біопластиків, все більше досліджень присвячено використанню різноманітних відходів виробництв, з метою їх застосування як основи для створення новітніх матеріалів.

Одним із таких відходів є лігнін, другий найрозповсюдженіший біополімер, який знаходиться у складі рослинних клітинних стінок. Основні галузі промисловості, в яких утворюється найбільша частка лігніну як відходу виробництва, – це лісохімічна промисловість, целюлозо-паперове, спиртово-дріжджове та кормове виробництва. За різними оцінками щорічна кількість утвореного лігніну складає від 5 до 15 мільйонів тон, що робить його потенційним джерелом новітніх матеріалів [3].

Незважаючи на великі об'єми лігніну, який утворюється на згаданих вище підприємствах, в Україні більша його частина вивозиться у відвали.

Хоча лігнін і віднесено до IV класу небезпеки (малонебезпечні відходи), він є потенційно небезпечним, через здатність до самозаймання. Підчас горіння лігнін виділяє велику кількість оксидів сульфуру, азоту та вуглецю, різноманітні фенольні сполуки, які спричиняють респіраторні захворювання та ракові хвороби різних органів [4].

Основна небезпека самозаймання лігніну полягає в тому, що цей процес не можна передбачити і важко відстежити початок самозаймання через те, що лігнін починає тліти на глибині декількох метрів (до 30 м), охоплюючи всю площу полігону [4].

Отже, враховуючи існуючу тенденцію пошуку технологій для покращення навколишнього середовища, використання лігніну в якості складової частини біопластику може вирішити низку екологічних проблем. Також розробка технологічних рішень використання лігніну для отримання біопластику є актуальною проблемою.

**Метою роботи** є аналіз властивостей біополімерів, до складу яких входить лігнін, та розробка технологічної схеми отримання біопластику на основі лігніну.

**Об'єкт дослідження** – біопластик на основі лігніну

**Предмет дослідження** – методи виділення лігніну з сировини та технологічні рішення отримання біопластика з лігніновмістної сировини

Для досягнення мети вирішували такі задачі:

1. Провести аналіз літературних джерел щодо визначення властивостей біопластика в залежності від типу і вмісту лігніну та впливу полімерної матриці на кінцевий матеріал.
2. Дослідити вихід лігніну в залежності від концентрації луку, який використовується для проведення екстракції лігніну, та часу екстракції.
3. Запропонувати технологічні схеми утворення біопластика на основі лігніну з молочною кислотою та полілактатом.

**Методи досліджень.** Електрохімічний метод застосовували для визначення кислотності середовища, гравіметричний – для виходу лігніну, статистичні методи – для обробки експериментальних.

**Новизна наукової роботи.**

- Встановлено вихід лігніну з Сосни Звичайної (*Pinus sylvestris*) в залежності від концентрації лугу та терміну обробки сировини;
- запропоновано технологічну схему отримання біопластику на основі лігніну за використання полілактату та лактиду.

## **РОЗДІЛ 1**

### **АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ОДЕРЖАННЯ БІОПЛАСТИКА З ЛІГНІНУ**

#### **1.1 Сучасний стан технологій отримання біопластика у світі**

Згідно визначення від Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії «біобазований полімер», або «біопластик» – це полімер, який отримано з біомаси або вилучений з мономерів, що отримані з біомаси, який на певному етапі переробки в готову продукцію може бути сформований пресом [5]. Іншими словами, біопластик – це матеріал, який виготовляється з поновлюваних джерел біомаси, таких як крохмаль, рослинні жири та масла, відходи деревообробної, харчової промисловостей тощо, який може володіти здатністю до біодеградації [2]. Помилково вважається, що усі біопластики здатні до біорозкладу, проте лише незначна кількість біопластиків здатна до біорозкладу.

В табл. 1 представлено основні типи біопластків, які зазнали широкого промислового використання. В даній таблиці здатність до біорозкладу визначали за наступними стандартами: ASTM D5338 та ASTM D6400 (компостування), ASTM D5988 (розкладання в ґрунті), ASTM D5210 (анаеробний розклад в присутності осаду стічних вод міста), ISO 9439 та ISO 14593 (аеробний розклад у водній системі), а складову частину біологічної основи у складі біопластиків визначали за стандартами: ASTM D6866/ISO 16620-2, EN 16785-1:2015 [6].

**Таблиця 1 - Основні типи біопластиків, які зазнали широкого промислового використання [7]**

Характеристика відносної здатності до біорозкладу	Характеристика біопластиків в залежності від частини біологічної основи у складі	
	Частково створені на біологічній основі	Створені на біологічній основі
Біорозкладаються	полібутиленсукцинат (ПБС), термопластичний крохмаль (ТПК), biobased термопластичні еластomers (ТПЕ)	Полімолочна кислота (ПМК), полігідрокиалканоати (ПГА)
Не здатні до біорозкладу	біо-поліетилентерефталат (ПЕТ), біо-поліамід 6-10, біо-полікарбонат, біо-поліуретан, естери целюлози	біо-поліетилен, біо-поліпропілен, біо-поліамід-11, біо-поліамід 10-10

Також характерною особливістю біопластиків, окрім того, що для їх виготовлення не використовується нафта і продукти нафтохімії в якості основи для побудови полімерної матриці, є менша кількість  $\text{CO}_2$ , яка утворюється при виробництві біопластику, ніж при виробництві пластмас традиційним методом (у відповідності до дослідження, проведеного SE Delft) [7], (рис.1). В порівнянні розглядали біопластики: полігідроксиалканоати (ПГА), полімолочна кислота (ПМК), термопластичний крохмаль (ТПК), та традиційні пластмаси: поліетилен (ПЕ) та поліетилентерефталат (ПЕТ).

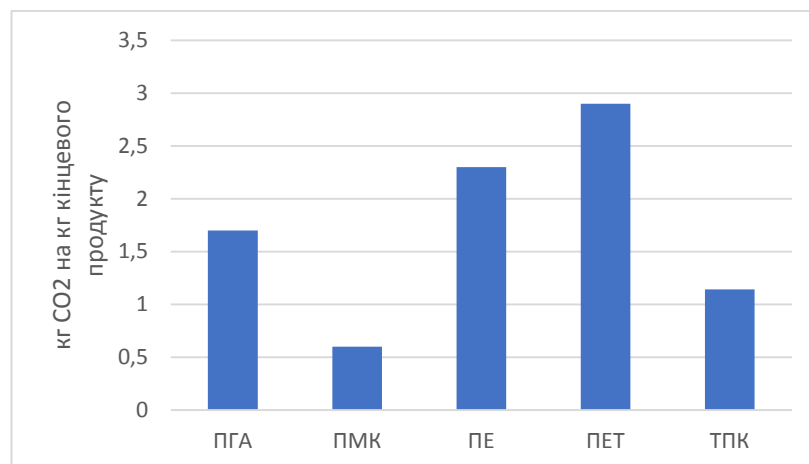


Рис. 1. Екологічний вплив, який чинять традиційні пластмаси та біопластик: полігідроксиалканоати (ПГА), полімолочна кислота (ПМК),



термопластичний крохмаль (ТПК), та традиційні пластмаси: поліетилен (ПЕ) та поліетилентерефталат (ПЕТ) [7].

Існує декілька причин, через які біопластик все ще не зайняв місце традиційних пластмас, але найголовніша – це вартість. У табл. 2 наведено вартість (в євро) виробництва 1 кг традиційних пластмас та біопластиків. Як видно з таблиці, вартість найдорожчого традиційного пластику нижча за найнижчу ціну біопластику. Тобто з економічної точки зору використання біопластиків є менш рентабельним.

**Таблиця 2 - Вартість традиційних пластмас та біопластика [2]**

<b>Пластик</b>	<b>Ціна, євро/кг</b>	<b>Біопластик</b>	<b>Ціна, євро/кг</b>
Поліетилентерефталат	1,05	Полімолочна кислота	1,72
Поліетилен високої щільності	1,21	Полігідроксисаліканоат	2,49
Полівінілхлорид	1,59	Ацетат целюлози	21,50
Поліетилен низької щільності	1,12		
Поліпропілен	0,90		
Полістирол	0,57		

Крім того, на прикладі виробництва ПМК (рис.2), видно, що дане виробництво не є повністю екологічно чистим, через те, що енергія, яка використовується для отримання кінцевого продукту, виробляється на електростанціях, які, зазвичай, використовують продукти нафтохімічної та гірничої промисловостей, як основне джерело продукування енергії.



Рис. 2. Порівняння складових виробничого процесу традиційних пластмас та біопластиків [7]

Також, на відміну від традиційних пластмас, виробництво біопластиків використовує поновлювану сировину, яка потребує території та складових агроценозу (вода для поливу, добрива) для її отримання.

## 1.2 Загальні відомості про лігнін

Лігніном називають велику групу ароматичних полімерів, які складаються з різної комбінації трьох мономерів, або монолігнолів, – кумаринового, коніферилового та синапілового спиртів (рис.3) [8].

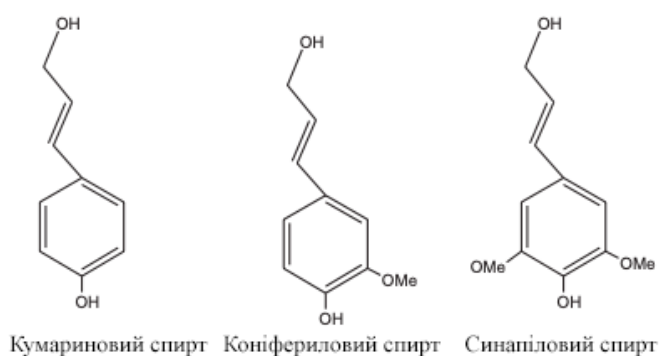


Рис. 3. Монолігноли [8]

В залежності від походження вміст кожного з видів монолігнолів буде переважати. Наприклад, у листяних порід дерев переважає синапіловий спирт, в той час як у хвойних порід дерев – коніферилловий. Крім того, спирти між собою поєднані за рахунок різноманітних зв'язків (рис.4): перехресних зв'язків ( $C - O - C = \beta - O - 4, \alpha - O - 4, 4 - O - 5$ ) та  $C - C$  зв'язків ( $\beta - 1, \beta -$

5,  $\beta - \beta$ , 5 – 5), серед яких найбільш розповсюджений тип зв'язку –  $\beta - O - 4$  [5].

Така різноманітність взаємодій створює перепону для легкої деполімеризації лігніну. Тому в процесі деполімеризації лігніну приймає участь декілька родин ферментів. Процес деполімеризації відбувається під дією металоферментів, які синтезуються грибами білої та бурої гнилі. Також здатність до руйнування лігніну відзначається у деяких актинобактерій, наприклад *Streptomyces viridosporus*, та анаеробних бактерій, *Enterobacter lignolyticus*. Сучасні дослідження щодо деполімеризації лігніну використовують методи генної інженерії з метою створення штаму мікроорганізму, який був би здатним до проведення повної деполімеризації лігніну в найкоротші строки [5, 9].

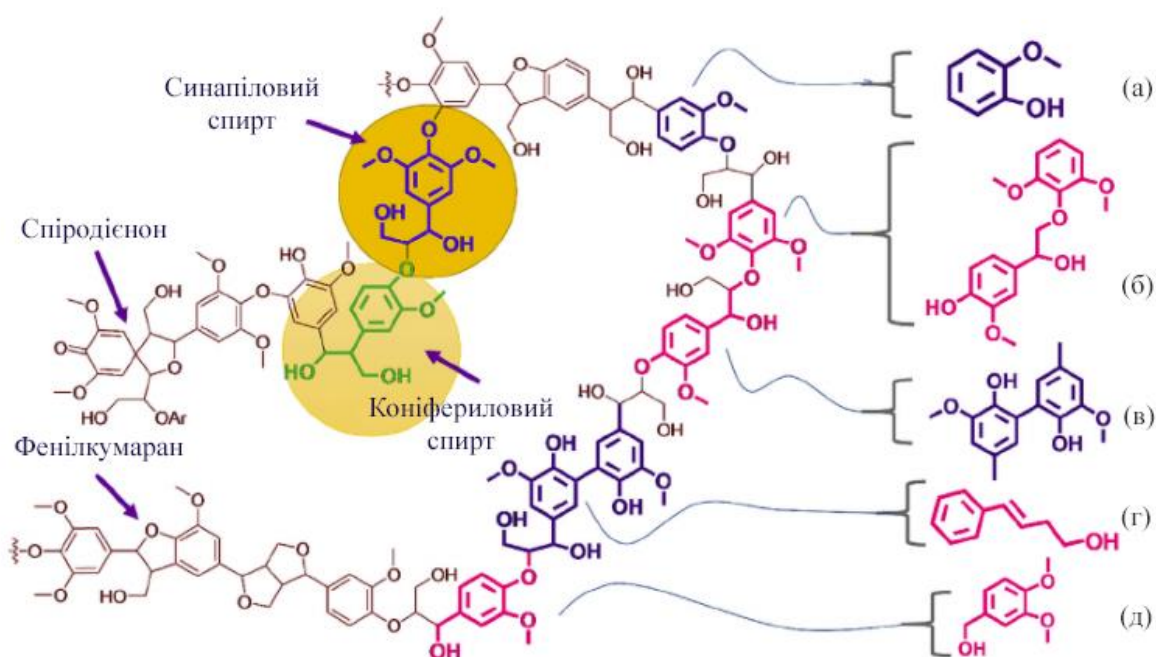


Рис. 4. Схематичне зображення лігніну, що показує різні зв'язки та сполуки моделей лігніну: (а) функціональності фенолу та метокси, (б) зв'язків  $\beta - O - 4$ , (в) 5 – 5' зв'язків, (г) бокового ланцюга пропілу та (д) бензильних груп [9].

Лігнін, як компонент рослинної клітинної стінки, робить її міцною та непроникною для різноманітних мікроорганізмів. Найбільша кількість лігніну міститься у рослинах, які перенесли різноманітні біотичні та

абіотичні стресові впливи, такі як дія патогенів, метаболічний стрес, поранення [10].

### 1.3 Властивості лігніну в залежності від умов отримання

Біопластик, який отримано з лігніну без домішок, є крихким, що унеможлиблює його промислове використання. Частіше лігнін використовують як додатковий компонент для інших полімерів.

Властивість лігніну, як добавки, утворювати захисний шар при нагріванні за високих температур в інертній атмосфері зменшує швидкість горіння полімерних матеріалів [11, 12]. Також додавання лігніну за рахунок його антиоксидантних властивостей призводить до стабілізації пластмас [13]. Він впливає на термічні властивості композитів збільшуючи температуру топлення [14]. Лігнін можна використовувати як зародкоутворювач під час кристалізації різних термопластичних полімерів. Також він може вбудовуватись в їх надмолекулярну структуру [15]. Він також може виступати як компатибілізатор між природними волокнами і полімерною матрицею [16, 17].

Використання лігніну в біополімерах залежить від його властивостей, які в свою чергу залежать від способу його одержання. В табл.3 наведено властивості технічного лігніну в залежності від процесу виділення з біомаси.

**Таблиця 3 – Властивості лігніну в залежності від способу одержання**

Показник	Значення				
Лігнін	Крафт [18]	Сульфітний (кислотний) Лігносульфонат [19]	Лужний [19]	Oganocell [19]	Alcell [19]
Методи розділення	осадження за рахунок зміни рН, ультрафільтрація	Ультрафільтрація	Осадження, ультрафільтрація	осадження, флотація розчиненим повітрям	
Вміст сульфуру (%)	1,0 – 0,3	3,5 – 8,0	-	-	-
Вміст нітрогену (%)	0,05	0,02	0,2 – 1,0	0 – 0,3	
Молярна маса ( $\times 10^3$ г/моль)	1,5 – 5 (до 25)	1 – 50 (до 150)	0,9 – 3 (до 15)	0,5 – 5	

Проводження таблиці 1.1					
Полідисперсність	2,5 – 3,5	6 – 8	2,5 – 3,5	1,5 – 2,5	
Розчинність у кислоті (%)	1 – 5	-	1 – 11	~2	
Розчинність	Луг, ДМФА*, пиридин і ДМСО**	Вода (не розчинний в органічних розчинниках)	Луг (частково розчинний в органічних розчинниках)	Органічні розчинники	Органічні розчинники
T <sub>g</sub> (°C)	140 – 150	130	140	90 – 110	
T <sub>d</sub> (°C)	340 – 370	250 – 260	360 – 370	390 – 400	
Наявність геміцелюлози	+	+	+	-	-
Якість	Варіюється	Варіюється	Варіюється	Постійна	Постійна
Вміст аліфатичних/ фенольних груп	Високий	Низький	Високий	Етеріфіковані	Етеріфіковані
Ціна [20]	210-500\$/тон	180 \$/тон	250\$/тон	520 \$/тон	750 \$/тон

\*ДМФА – диметилфторамід

\*\*ДМСО – диметилсульфоксид

T<sub>g</sub> – температура склування

T<sub>d</sub> – температура термічного розкладу

Технічний лігнін дещо відрізняється від структури природнього лігніну. Ці відмінності головним чином залежать від методів та параметрів процесів його отримання [21].

Крафт-процес – це варка деревини в присутності NaOH і Na<sub>2</sub>S. В результаті процесу гідролізу ароматичні ефірні зв'язки в структурі лігніну руйнуються гідроксидними та гідросульфідними аніонами, що призводить до зменшення розчинності у воді/лугу фрагментів лігніну, отриманих в ході термообробки [19].

Сульфітна варка – процес, який може протікати в кислому, нейтральному або лужному середовищах. Головна його відмінність від попереднього процесу полягає в тому, що після руйнування ароматичних ефірних зв'язків до місць розриву приєднуються іони сульфіту. Отримані таким чином лігносульфонати володіють кращою розчинністю, порівняно із крафт-процесом [22].

Сульфітна варка була найрозповсюдженішим процесом у 20 сторіччі, але була заміненена крафт-процесом через те, що в результаті крафт процесу отримані волокна володіли більшою міцністю [19].

Інший процес, який вважається традиційним, – це лужна варка (або сода-антрахінон). Особливість цього процесу полягає в тому, що сода ( $\text{NaOH}$ , що утворюється,) і антрахінон каталізують деполімеризацію лігніну і сповільнюють процес лужного відщеплення вуглеводів. Відмінність від крафт-процесу – це вища швидкість руйнування ефірних зв'язків [22].

На відміну від традиційних методів видалення лігніну в процесах Oganocell та Alcell відбувається використання органічних речовин. Як видно з табл.3 лігнін, що одержаний в процесах Oganocell та Alcell, має у своєму складі етерифіковані гідроксильні групи, що впливає на якість матеріалу. За такого методу одержання він не містить геміцелюлози, що робить його більш однорідним за складом. Лігнін, одержаний за використання Oganocell та Alcell методів, має вищу температуру склування, що повинно позначитись на термостійкості біопластику, до якого входить лігнін.

Різні вили лігніну володіють здатністю поглинати УФ-випромінення. Ця властивість, разом із властивістю зменшувати набухання і водопроникність матеріалів створює підґрунтя для отримання нових пакувальних матеріалів, які не були б чутливими до умов навколишнього середовища [23, 24].

#### **1.4 Способи одержання полімерів**

В залежності від властивостей сировини використовують два різних підходи для створення полімерних матеріалів:

- 1) Робота з розплавами;
- 2) Робота з розчинами і емульсіями.

До методів роботи з розплавами належать:

- Екструзія;
- Формування під тиском;
- Інжекційне формування (лиття під тиском);

- Видувне формування.

При роботі з розчинами використовують метод лиття.

Для створення полімерних матеріалів краще використовувати методи, які включають роботу з розплавами, адже в цьому випадку змішування відбувається більш рівномірно. Основні технологічні особливості процесів наведені у табл.4.

**Таблиця 4. Характеристики процесів отримання пластмас [25]**

Характеристика процесу	Назва процесу				
	Екструзія	Формування під тиском	Лиття під тиском	Видувне формування	Лиття
Тип виробів, що виготовляються	Труби, профілі, пластини, плівки	Виготовлення термо- і реактопластів сталої форми	Вироби більш складної форми, ніж при формуванні під тиском	Стійкі до розтріскування, оболонки для ліків	Плівки кращої прозорості і міцності, ніж при видуванні, більший контроль товщини
Параметри процесу	Температура екстракції, швидкість процесу, швидкість тяги, тиск головки	Тиск, температура кристалізації, час	Час процесу, тиск, температура формувального циліндра	Температура зародку, інфляційний тиск, швидкість інфляції, коефіцієнт продування, температура охолодження	Час процесу, температура розчину/розплаву, температура в сушильній камері
Технологія	Приготування сировини → попередня обробка → екструзійне формування → охолодження і формування екструдата → витягування, намотування (різання) → післяобробка	Формування під дією тиску і тепла розміщеного у спеціальній формі гранульованого пластику	1.Гранульований (порошкоподібний) полімер подається у нагрітий циліндр, де відбувається процес плавлення 2.Розподілення розплаву у спеціальну форму і його застигання під певним тиском 3.Вивільнення охолоджених форм	Представляє собою процес продувки розплавленого матеріалу в закриту форму з метою отримання порожнистого матеріалу за допомогою тиску газу	Приготування розчину → розливання розчину → формування розчинним газифікатором → сушка
Переваги	Безперервність процесу, висока продуктивність	-наднизька або нульова залишкова напруга у формі	-можливість виготовляти складні деталі -автоматизація	-отримані матеріали володіють високою	-більший контроль над товщиною, ніж при



	ь	заготовки у кінці процесу - відносно низька ціна обладнання - можливість виготовляти великі деталі	виробництва - зниження робочого навантаження - низький відсоток відходів	стійкість до дії факторів навколишнього середовища	видування - на 20-30% міцніші, ніж при видуванні - прозорі плівки
Недоліки	Необхідність суворо дотримуватися технологічного процесу	- повільний час виробництва - вища ціна виробів (порівняно з екструзією)	- вартість обладнання - необхідність створювати форми для лиття перед кожним початком виробництва - високі вимоги до сировини	Менший контроль над процесом, ніж при литті	- тривалість процесу

Серед усіх запропонованих методів найбільшого промислового застосування зазнав саме екструзійний метод. 60% усіх пластмас, що виготовляються у світі, створюються саме за допомогою цього методу. Це пояснюється тим, що отримані пластмаси за допомогою такого методу володіють постійною якістю і не потребують великої кількості персоналу для обслуговування виробничої лінії. Але основний недолік цього методу – простота форм кінцевої продукції. Для вирішення цієї проблеми були винайдені методи формування та лиття під тиском, але основний їх недолік – вища ціна виробництва, порівняно з екструзією. Більш дешевий аналог лиття під тиском є звичайне лиття пластмас. Основний недолік такого процесу є час виробництва пластмас і менший контроль над структурою майбутнього виробу, порівняно із литтям під тиском.

З метою створення порожнинних форм найчастіше використовують – видувне формування, прикладом цього може слугувати процес отримання ПЕТ пляшок.

## 1.5 Вплив структури полімерів на їх сполучення з лігніном

В табл. 5 наведено властивості біоплімерів різного вихідного складу, що містять лігнін. Аналіз даних свідчить про те, що вміст та ступінь сполучення лігніну з традиційними та біополімерами залежить від структури вихідного полімеру.

Лігнін володіє термопластичністю і ця властивість може бути покращена шляхом селективної етерифікації фенольних гідроксильних груп лігніну [26]. Наприклад алкільований крафт лігнін (екЛ) має структуру та властивості подібні до полістерину, тому може легко сполучатися з аліфатичними поліестеринами. В цьому випадку лігнін сполучається з утворенням неглибокого сферичного супрамолекулярного домену, і поліефір може бути використаний як пластифікатор для поліпшення еластичних властивостей модифікованого матеріалу: збільшення модуля пружності, покращення показників пружної деформації тощо [25].

Як видно з табл. 5 лігнін може бути сполучений з різноманітними полімерними структурами, в тому числі, які отримані з біомаси. Він сполучається з поліестерами: полілактидною кислотою (ПМК), полігідроксибутиловим естером (ПГБ), полігідроксибутиратом гідроксивалеріатом (ПГБГВ), поліетилентерефталатом (ПЕТ), полібутилен сукцинатом (ПБС), полібутиленентерефталатом (ПБТ). Серед наведених полімерів найкращу здатність до сполучання з лігніном має ПГБ та ПЕТ. При досить низькому вмісті лігніну (10 – 40%) він майже повністю поєднується з полімерною матрицею. Це відбувається за рахунок наявних водневих зв'язків між наповнювачем (лігніном) та полімерною матрицею (ПГБ або ПЕТ) [12,24].

**Таблиця 5 – Особливості матеріалів, до складу яких входить лігнін (опис механічних, термічних властивостей матеріалів, а також окремі особливості, такі як здатність до біорозкладу і проникність водяної пари).**

Назва полімеру	Параметри для порівняння											Посилання
	Вид і вміст лігніну	Розмір та молярна маса частинок лігніну	Метод отримання матеріалу	Допоміжні речовини	Tg (°C)	σ (МПа)	ε (%)	E (ГПа)	Здатність до біорозкладу	Температура термічного руйнування (°C)	Особливості отриманих матеріалів	
Поліестери												
ПМК	30% ЦДФЛ	d=5,54-147,57 мкм	двухшнекове екструзійне змішування	-	-	48,4	2,69	1,99	+	360	Ударна в'язкість (кДж/м²) =1,4 Твердість за Шором = 85,9	[28]
	5% аЛЛ	Mw=9295 г/моль	Екструзія	-	59,8	47,5	4,8	2,35	+	325 - 360	Кут змочування матеріалів θ=65...95	[29]
	25% еОЛ (м)	Mw=10300 г/моль	лиття розчинів	хлороформ (розчинник)	-	16,1	28	1,1	+	270,7 - 357,1	Матеріали мають меншу жорсткість, порівняно з нативною ПМК	[30]
ПГБ	20% ЛЛ	Mw=2160-2460 г/моль	двухшнекове екструзійне змішування з подальшим компресійним формуванням	-	9	-	-	-	+	-	Tm = 173 C	[31]
	5% LPC+H	Mn = 17,5 кДа, розмір частинок - 125 нм	електропрядіння	ГФП	3	3,13	-	0,0861	+	-	Діаметр частинок утвореного матеріалу - 350 нм, матеріал не цитотоксичний, високобіосумісний, підходить для біомедичних застосувань	[32]

ПГБГВ		10% КЛ	Mw=2790 г/моль	двухшнекове екструзійне змішування	-	-	23,1	10	0,71	+	-	-	[33]
ПЕТ		20% ГЛ	0,3 - 8 мкм	одношнекова екструзія	-	-	-	-	-	-	-	У отриманого матеріалу відзначаються гарна змішуваність між компонентами і зменшення температури кристалізації, порівняно з нативним ПЕТ	[12]
ПБС		30% ЛЛ	Mw=2160-2460 г/моль	формування під тиском	МДІ (компатибілізатор)	-33,2	21,17	4,07	0,81	+	-	Tm = 110,8 С, поглинання води - 6,8 %	[34]
ПКЛ		5% SE-Л + 5% ЛС	Mw = 3000 (SEЛ) Mw = 1,3*10^5 (ЛС)	формування під тиском	N,N диметиламіноетилметакрилат	-	9,4	370	0,43	+	-	Стабілізація ПКЛ від УФ випромінювання	[35]
ПС													
		5% Co(II)-ЛЛ	-	двухшнекове екструзійне змішування	KNO3, CoCl2*6H2O	86,7	0,96	1,44	-	-	-	-	[36]
Поліолефіни													
ПЕ	ВЦПЕ	30% ЛЛ	<210 мкм	лиття під тиском	малеїновий ангідрид привитий до ВЦПЕ	-	20,1	-	1,6	-	250	Tm = 128 С, ударна в'язкість = 18 Дж/м	[37]
	ЛНЦПЕ	20% SE-Л	Mw=3000	Екструзія	-	-111	4,4	112,5	-	-	-	Tm=113,7/119,9, стабілізатор проти УФ-опромінювання	[38]

	НЦПЕ	20% SE-Л	Mw = 3000	Екструзія	-	-118	5,5	58,3	-	-	-	Tm=112,5, стабілізатор проти УФ-опромінення	[38]
	ПЕО	30% ЛЛ	Mw=2160-2460 г/моль	лиття розчину	метанол (розчинник)	-	2,8	17	0,28	-	164,4 - 425	гарна змішуваність між лігніном і полімерною матрицею	[39]
	ПП	5% ЛС	Mw = 1,3*10 <sup>5</sup>	двухшнекове екструзійне змішування	ПМК, кавові зерна (перемелені)	62,7	19	-	1,27	±	170,1	Лігнін і поліпропілен у даному матеріалі виступають у ролі компатибілізатора, які покращують змішуваність між іншими речовинами	[16]
	ПММА	22,1% КЛ	5 нм	РПЗПА	-	77	-	23	0,056	-	-	Міцність = 1,0 МДж/м <sup>3</sup>	[40]
	ЕВА	62,5% ОЛ	Mw=1100-1600 г/моль	лиття під тиском	-	4,8	8,2	52	0,0837	-	290-494	Міцність при згинанні = 0,27 Мпа	[41]
Інші біополімери													
Білки	Зеін	10% ЛЛ	Mw=2160-2460 г/моль	лиття під тиском	ПЕГ (пластифікатор)	-	5,6	130	0,18	не досліджувалося	200-450	Межа міцності =5,55 МДж/мм <sup>3</sup>	[42]
	Глютен	20% КЛ	-	лиття під тиском	Гліцерол	73,3	3,3	125	0,078	+	-	Поглинання водяної пари =12%	[43]
		20% ЛС	-			59,3	0,8	248	0,005	+	-	Поглинання водяної пари =14%	[43]

	Соевий протеїн	0,6% ЛЛ	Mw=2160-2460 г/моль	лиття розчину	ефірна олія цитронели, формальдегі д	-	-	-	-	+	-	Товщина плівки = 0,2948 мм, світлопоглинальна здатність, антимікробна дія проти мікроскопічних грибів (особливо проти <i>F.Oxysporum</i> )	[44]
	Желатин	40% ЛЛ	-	лиття розчину	Гліцерол	-	0,28	-	-	+	100-245 - 350	товщина = 0,13мм, вміст води = 16,2%, розчинність у воді = 32,57%, розривний індекс = 5,91 кг/см <sup>2</sup> , матеріал може бути використаний як антимікробний, без шкідливого впливу на організм, матеріал володіє світлопоглинальною здатністю	[23]
Целюлоза		4% ЛЛ	Mw=2160-2460 г/моль	лиття розчину	крохмаль, іонна рідина, АМІМХ (коагулятор)	-	40,1	72,8	-	+	-	σ (звложеного зразка)= 17,5 МПа, ε (звложеного зразка) = 94,0 %	[45]
Крохмаль		12,5% ЛЛ	Mw=2160-2460 г/моль	лиття розчину	гліцерол, нанокристал и целюлози	-	6,201	27,114	0,209	+	326	-	[46]
		5% КЛ	Mw=2790 г/моль	формування під тиском	Гліцерол	-	0,73	33,52	-	+	190-270-361	Водопоглинання = 18,6%	[47]
		5%екЛ	-			-	0,8	31,17	-	+	190-270-356	Водопоглинання = 14,3%	[47]

Хітозан	5% ЛС	-	лиття розчину	-	-	0,69	-	-	+	-	Даний матеріал володіє антимікробною дією (проти <i>E.coli</i> , <i>Klebsiella</i> ), модуль пружності = 0,42 МПа, розширення при розриві = 2,98 мм	[48]
Агар-агар	10% ЛЛ	-	лиття розчину	Гліцерол	-	51,8	22,1	1,47	+	-	Товщин плівки = 57,8 мкм, вміст води = 14,8%, коефіцієнт набухання = 1185,1%, розчинність у воді = 34%	[49]
Ізоціонат	5% фЛЛ	-	лиття розчину	дибутил тин ділауріат	-	21,4	38,03	0,105	не досліджувалось	-	Енергія розриву = 1,31 Дж, в'язкість = 3,1 Па*с	[50]

аЛЛ - ацетильований лужний лігнін; АМІМХ - 1-аліл-3-метилімідазол хлорид; ГЛ - гідролітичний лігнін; ГФП - 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанол; ЕВА – етиленвінілацетат; еОЛ (м) - естерифікований органосолв лігнін (з м'яких порід дерев); КЛ - крафт лігнін; ЛЛ - лужний лігнін; ЛС – лігносульфонат; МДІ - метилдифеніл діізоціонат; ПБС – полібутиленсукцинат; ПБТ – полібутилентерефталат; ПВС - полівініловий спирт; ПВХ - полівініл хлорид; ПГБ – полігідроксибутират; ПГБГВ - полігідроксибутират гідроксивалеріат; ПЕ – поліетилен; ПЕГ – поліетиленгліколь; ПЕО - поліетилен оксид; ПЕТ – поліетилентерефталат; ПКЛ – полікапролактон; ПМК – полілактидна кислота; ПММА – поліметилметакрилат; ПП – поліпропілен; ПС – полістирол; РПЗПА - радикальна полімеризація з переносом атомів; фЛЛ - функціоналізований за допомогою 4,4'-дифеніл метан діізоціонату лужний лігнін; ЦЛФЛ - целюлолозолітично ферментний лігнін; LPC+H - особлива форма лігніну, яка отримана в результаті варки лужного лігніну з  $\epsilon$ -капролактоном, що змінюється варкою з  $\beta$ -бутиролактоном; SEL - steam explosion лігнін; Tm - температура плавлення; Tg – температура склування;  $\epsilon$  – відносне подовження в момент розриву;  $\sigma$  – модуль міцності; E – модуль Юнга.

Лігнін і його похідні можуть бути поєднані з поліолефінами, серед яких поліетилен (високої та низької щільності (ВЩПЕ, НЩПЕ) і також лінійний поліетилен низької щільності (ЛНЩПЕ)), поліпропілен (ПП), полівінілхлорид (ПВХ), поліметилметакрилат (ПММА), поліетилен оксид (ПЕО), етилен-вініл ацетат (ЕВА). В цьому випадку жорстка структура лігніну надає матеріалу термостабільні властивості та здатність до фоторозкладу [51]. У випадку, коли полімерна матриця володіє достатньою кількістю полярних груп, наприклад, як поліметилметакрилат (ПММА), відзначається майже повна гомогенізація матриці з лігніном [40].

Виходячи зі структури лігніну, в якій багато полярних функціональних груп, він має низьку здатність до сполучення з неполярними полімерами, такими як ПП або поліетилен (ПЕ). Для вирішення проблеми взаємодії лігніну з неполярними полімерами використовують або додавання додаткових речовин (компатибілізаторів), які сприяють поєднанню компонентів суміші, або каталізаторів при приготуванні полімерних сумішей методом розплаву.

Для покращення властивостей суміші полімерних матеріалів, використовують додаткові пластифікатори. Так, наприклад, при сполучанні лігніну і полікапролактону (ПКЛ) з малеїноювою кислотою як пластифікатором покращуються механічні властивості отриманого матеріалу порівняно із зразком без використання малеїнової кислоти [35].

Найбільший інтерес з екологічної точки зору становлять матеріали, які отримані при сполученні лігніну з біополімерами різного походження. Дані матеріали володіють здатністю до біорозкладу. Це стосується як природних біополімерів, таких як білок, целюлоза, агар-агар, крохмаль, так і синтетичних. Первинний матеріал для одержання такого полімеру отримано за допомогою біотехнологічного синтезу – ПГБ, ПМК тощо



При взаємодії лігніну з природними біополімерами деякі одержані полімери мають властивість не тільки до біорозкладу, але і мають антимікробні властивості. Так, при сполученні з ізолятом соєвого протеїну полімерна плівка володіє антимікробною властивістю проти деяких мікроскопічних грибів (*F.Oxysporum*, *P. expansum* D) [44]. Антимікробні властивості також відзначалися у сумішей хітозану з лігніном [31,32]. Окрім антимікробних властивостей, матеріал володіє достатньою пластичністю і здатністю швидше загоювати рани, тому є перспективним для подальшого використання в якості пластирів.

Таким чином, найкращу здатність до сполучення з лігніном мають полімерні матеріали, які мають полярні групи. Сполучення з лігніном змінює властивості полімерів, що сприяє більш широкому спектру їх використання.

### **1.6 Зміна властивостей полімерів, що містять лігнін, в залежності від полімерної матриці**

Кожний з отриманих матеріалів володіє своєю характерною особливістю, що обумовлює його подальше використання.

Наприклад, матеріали, отримані при сполучанні лігніну з полікапролактоном (ПКЛ), з лінійним поліетиленом низької щільності (ЛНЩПЕ), з целюлозою та з глютенем володіють найбільшими значеннями відносного подовження в момент розриву. Якщо розмістити їх за зниженням значення цього показника, то отримаємо наступний ряд:

ПКЛ > Глютен > Зеїн > ЛНЩПЕ > Целюлоза.

Це означає, що дані матеріали є досить міцними і можуть витримувати розтягання без розриву матеріалу.

Інша властивість, яка є важливою для полімерних матеріалів, – межа міцності ( $\sigma$ ). Чим вище це значення, тим вищі механічні навантаження може витримувати отриманий полімер. Найкращі показники межі міцності

відмічаються у матеріалів наступного ряду (ряд наведено, починаючи з найбільшого значення):

Агар-агар > ПМК > Целюлоза > ПГБГВ > ПБС > ВЦПЕ > ПП.

Модуль Юнга – характеристика пружності матеріалу. Якщо розмістити отримані матеріали за зменшенням модуля отримаємо наступний ряд:

ПМК > ВЦПЕ > Агар-агар > ПП.

Таким чином, властивості суміші полімерів з лігніном залежать в першу чергу від структури полімеру, що утворюється, та властивостей полімерної матриці, з якою сполучається лігнін.

### **1.7 Вплив вмісту лігніну на властивості отриманих матеріалів**

Серед запропонованих методів отримання лігніну найбільш оптимальний для промислового використання є саме лужний (сода-антрахіноновий) метод. Це пов'язано із тим, що даний тип лігніну найбільш схожий на природній лігнін і має низьку молекулярну масу та низьку ціну виробництва. Тому для наступної порівняльної характеристики був обраний саме лужний лігнін.

В цілому, гомогенність сумішей, що містять лігнін, була пояснена на основі взаємодій водневих зв'язків між гідроксильними групами в лігніні та ділянками, що містять акцепторний водень у змішувальному полімері [13].

Можливість змішуватися з лігніном обумовлює кількість лігніну, що можна додати до суміші до появи крихкості матеріалу, і визначає його подальше використання.

Вміст лігніну, в свою чергу, обумовлює механічні властивості матеріалів. У табл. 6 наведено порівняння механічних властивостей різних полімерних сумішей в залежності від вмісту лужного лігніну.

**Таблиця 6 – Механічні властивості полімерних сумішей в залежності від**

Полімерна матриця	Вміст лігніну						Загальна тенденція при збільшенні вмісту лігніну	Посилання
	0 %	<1%	1-5%	6-10%	11-20%	>20%		
<b>ПМК</b>	E = 2,8 ГПа, $\epsilon$ = 2,1%, $\sigma$ = 48 МПа	E = 2,7 ГПа, $\epsilon$ = 3,2%, $\sigma$ = 51 МПа	E = 2,35 ГПа, $\epsilon$ = 4,8%, $\sigma$ = 47,5 МПа	E = 2,3 ГПа, $\epsilon$ = 4,1%, $\sigma$ = 45 Мпа	E = 2,2 ГПа, $\epsilon$ = 3%, $\sigma$ = 39 МПа	-	E - зменшується, $\epsilon$ - спочатку збільшується, потім зменшується, $\sigma$ - збільшується, потім зменшується	[30]
<b>ПБС</b>	E = 0,52 ГПа, $\epsilon$ = 18%, $\sigma$ = 44 МПа	-	E = 0,53 ГПа, $\epsilon$ = 15%, $\sigma$ = 33 МПа	E = 0,59 ГПа, $\epsilon$ = 9%, $\sigma$ = 28 МПа	E = 0,63 ГПа, $\epsilon$ = 7%, $\sigma$ = 24 МПа	E = 0,81 ГПа, $\epsilon$ = 5%, $\sigma$ = 21 МПа	E - збільшується, $\epsilon$ - зменшується, $\sigma$ - зменшується	[37]
<b>ВЩПЕ</b>	E = 0,9 ГПа, $\sigma$ = 17 МПа	-	-	E = 1,2 ГПа, $\sigma$ = 17,3 Мпа	E = 1,35 ГПа, $\sigma$ = 17,2 МПа	E = 1,6 ГПа, $\sigma$ = 20,1 МПа	E - збільшується, $\sigma$ - збільшується	[39]
<b>ПЕО</b>	E = 0,12 ГПа, $\epsilon$ = 17%, $\sigma$ = 2,1 МПа	-	-	E = 0,17 ГПа, $\epsilon$ = 20%, $\sigma$ = 2,2 Мпа	E = 0,2 ГПа, $\epsilon$ = 21%, $\sigma$ = 2,4 МПа	E = 0,28 ГПа, $\epsilon$ = 17%, $\sigma$ = 2,8 МПа	E - збільшується, $\epsilon$ - збільшується при збільшенні вмісту лігніну до 20%, а при $\omega(\text{ЛП})=30\%$ - зменшується, $\sigma$ - збільшується	[41]

<b>Зеін</b>	E = 0,11 ГПа, $\epsilon$ = 180%, $\sigma$ = 1,8 МПа	-	E = 0,16 ГПа, $\epsilon$ = 90%, $\sigma$ = 4,5 МПа	E = 0,18 ГПа, $\epsilon$ = 130%, $\sigma$ = 5,6 Мпа	-	-	E - збільшується, $\epsilon$ - при вмісті лігніну 3% - зменшується, при 10% лігніну – збільшується, $\sigma$ - збільшується	[43]
<b>Желатин</b>	$\sigma$ = 1,22 МПа	-	-	$\sigma$ = 0,74 Мпа	$\sigma$ = 0,87 МПа	$\sigma$ = 0,28 МПа	$\sigma$ - зменшується	[21]
<b>Целюлоза</b>	$\sigma$ = 31,3 МПа, $\epsilon$ = 60,5%	-	$\sigma$ = 40,1 МПа, $\epsilon$ = 72,8%	-	$\sigma$ = 29,7 МПа, $\epsilon$ = 64,7%	-	$\sigma$ - збільшується при $\omega(\text{лігніну})=4\%$ , далі зменшується, $\epsilon$ - збільшується (максимальне значення при $\omega(\text{лігніну}) = 4\%$ )	[45]
<b>Агар-агар</b>	E = 1,07 ГПа, $\epsilon$ = 26,7%, $\sigma$ = 45,5	E = 1,15 ГПа, $\epsilon$ = 27,6%, $\sigma$ = 48,2 МПа	E = 1,45 ГПа, $\epsilon$ = 22,4%, $\sigma$ = 50,7 МПа	E = 1,47 ГПа, $\epsilon$ = 22,1%, $\sigma$ = 51,8Мпа	-	-	E - збільшується, $\epsilon$ - зменшується, $\sigma$ - збільшується	[49]

**вмісту лужного лігніну**

Ізоціонат	E =0,02 МПа, $\epsilon$ = 44,95%, $\sigma$ = 8,55МПа	-	E =0,11 ГПа, $\epsilon$ = 38,03%, $\sigma$ = 21,4МПа	E =0,46 ГПа, $\epsilon$ = 9,91%, $\sigma$ = 12,5Мпа	E =0,71 ГПа, $\epsilon$ = 5,64%, $\sigma$ = 16,6МПа	-	E - збільшується, $\epsilon$ - зменшується, $\sigma$ - збільшується	[48]
-----------	---	---	---	--	--	---	---	------

Згідно наведених даних можна зробити висновок, що додавання лігніну до ПМК та желатину погіршує механічні властивості суміші, порівняно із чистими полімерами.

У випадку з агар-агаром, целюлозою, ізоціонатом, ПЕО, ВЦПЕ, ПБС та зеїном механічні властивості полімерних матеріалів покращуються.

### 1.8 Вплив лігніну на здатність полімерних сумішей до розкладу

Додавання лігніну до будь-яких полімерів сповільнює процес руйнування полімерної суміші. Наприклад, 5% лужного лігніну у суміші з ПМК сповільнює процес гідролізу суміші на 5% порівняно із чистою ПМК [29].

Інші автори відмічали, що при захороненні у ґрунт плівок, які склалися з чистого ПГБ і суміші ПГБ з лігніном, плівки, які склалися з суміші полімерів мали на 33% меншу втрату маси [31].

У дослідженні [32] відзначалось, що присутність лігніну у полімерних сумішах з синтетичними полімерами (з поліпропіленом та з поліетиленом низької щільності) спричиняло часткове руйнування фрагментів поліолефінів за допомогою гідролітичних ферментів *P.chysosporium* [53].

Таким чином, введення лігніну сповільнює процес біорозкладу за використання суміші з біополімерами і прискорює процес біорозкладу при сполученні з синтетичними полімерами.

### ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ

Серед розглянутих типів лігніну, вважаємо, що найбільш перспективним для подальших досліджень є лужний лігнін, який має структуру подібну до природнього лігніну і краще сполучається з природніми полімерами, які здатні до біорозкладу (ПМК, целюлоза, ПГБ та інші).

Додавання лігніну до біополімерів сповільнює процес розкладу, а модифікація ним синтетичних полімерів надає їм властивість до незначної біодеструкції.

Найкращу здатність до сполучання з лігніном мають полімери, що містять значну кількість полярних груп, серед біополімерів - це поліестери ПГБ та ПЕТ.

За використання лігніну в полімерних сумішах покращуються механічні властивості у випадку повного змішування з полімерною матрицею, відбувається стабілізація пластмас, зменшується швидкість горіння. Серед усіх розглянутих сумішей природніх полімерів і лігніну найкращі механічні властивості відзначалися у суміші лігніну та ПМК.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Екстракція лігніну

Для виявлення впливу восків на якість кінцевого продукту як сировину для екстракції лігніну використовували дві різновидності тирси з Сосни звичайної: попередньо звільнену від восків і нативну, не оброблену.

Процес звільнення від восків відбувався з використанням суміші

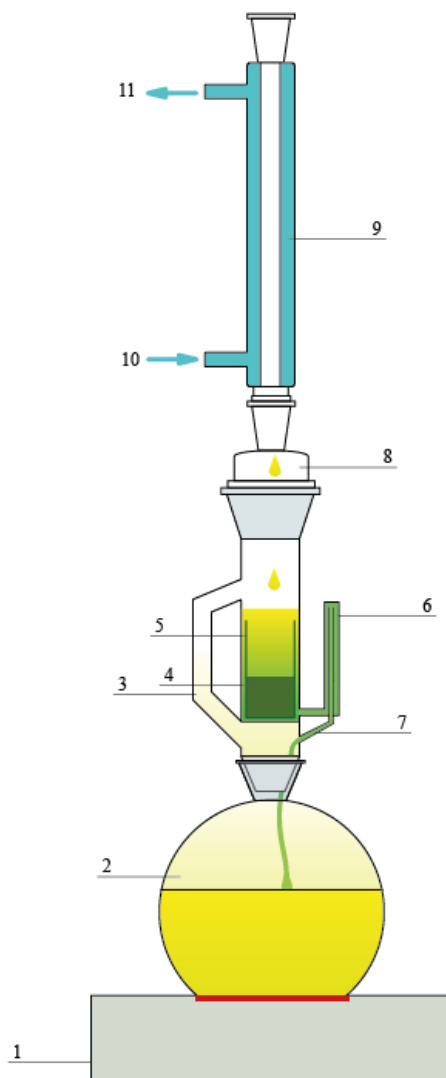


Рисунок 5 Екстрактор Сокслета

1 – нагрівальний елемент, 2 – колба для екстракції, 3 – трубка для парів екстрагенту, 4 – суха суміш, 5 – патрон з порожнинного матеріалу, 6 – сифон, 7 – злив сифона, 8 – шліфований перехідник, 9 – зворотній холодильник, 10, 11 – патрубки для холодної води

толуол-етанол (2:1) в екстракторі Сокслета (рис.5) [54, 55].

Екстрактор Сокслета було встановлено на плоскодонну круглу колбу (2), в якій знаходиться суміш розчинників, які заповнювали її вміст на 3 – 4 об'єми резервуара в екстракторі Сокслета. На верхню частини екстрактора було встановлено зворотній холодильник (9), до якого через патрубки 10 та 11 підводилася холодна вода. В центрі екстрактора знаходиться резервуар, в який було розміщено 10 г попередньо висушеної наважки тирси з Сосни звичайної (4), яку було обернено у паперовий фільтр (5).

Нагріта до температури кипіння суміш розчинників випаровувалася і через боковий відвід (3) потрапляла у зворотній холодильник, де конденсувалася і потрапляла в резервуар з наважкою тирси з Сосни звичайної.

Підчас наповнення резервуару з наважкою сумішшю розчинників, відбувається процес екстракції восків у суміш розчинників. Коли рівень рідини в резервуарі досягає рівня сифону (6), резервуар спустошується: рідина повертається до колби (2) і цикл починається знов.

Таким чином відбувається багатократна екстракція за рахунок використання невеликої кількості розчинника, з накопиченням восків в колбі для екстракції [55].

## **2.2 Дослідження виходу лігніну в залежності від концентрації лугу та часу проведення процесу**

З метою встановлення виходу лігніну в залежності від концентрації лугу (NaOH), необхідного для його екстракції, та часу проведення екстракції було досліджено наступні умови, які наведено у табл.2.1:

Процес екстракції лігніну проводили в плоскодонних колбах ємністю 1 дм<sup>3</sup>, за умов атмосферного тиску, з постійним підігрівом суміші на електроплиті. Співвідношення вихідної сировини до екстрагенту 1:10.

Після проведення процесу екстракції охолоджений розчин відфільтровували крізь паперовий фільтр (червона стрічка) з використанням системи для вакуумної фільтрації. Отриманий розчин лігніну упарювали до об'єму 50 см<sup>3</sup>.

**Таблиця 2.1 - Умови проведення процесу екстракції лігніну (час та концентрація NaOH)**

Час	Концентрація NaOH		
	1%	5%	10%
60 хв	1%	5%	10%
90 хв	1%	5%	10%
120 хв	1%	5%	10%

З метою визначення впливу чистоти лігніну на якість кінцевого продукту, упарений розчин лігніну було розділено на дві частини для подальшого проведення осадження двома різними способами.

Першу частину розчину піддавали осадженню лігніну окремо від геміцелюлози. Для цього рН упареного розчину з початку було знижено за використання соляної кислоти (18%) до значення 5,5 з подальшою фільтрацією крізь паперовий фільтр (червона стрічка) з метою осадження геміцелюлози. Після відділення геміцелюлози рН утвореного розчин знижували до 1,5 – 2,0 з метою осадження лігніну.

З другої частини розчину лігнін осаджувався разом із геміцелюлозою шляхом зниження рН розчину соляною кислотою (18%) до 1,5 – 2,0.

Утворені осади відфільтровували крізь попередньо зважений паперовий фільтр (червона стрічка) і висушували шляхом виморожування [56].

Вихід лігніну визначали гравіметричним методом за використання ваги ОНАУС TA152.

Значення рН визначали за допомогою іонметра МІ-150.



## 2.3 Статистична обробка даних

1. Визначення виходу лігніну:

$$w = \frac{m_{\text{л}}}{m_{\text{т}}} \cdot 100\%,$$

Де  $w$  – вихід лігніну,  $m_{\text{л}}$  – маса лігніну, отримана при екстракції,  $m_{\text{т}}$  – маса тирси, до екстракції

2. Середньоквадратичне відхилення [57]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}},$$

де  $\sigma$  – середньоквадратичне відхилення,  $x$  – значення випадкової величини,  $\bar{x}$  – середнє значення випадкової величини,  $n$  – об'єм вибірки.

3. Довірчий інтервал [58]:

$$Z_{\alpha/2} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}},$$

де  $Z_{\alpha/2}$  – коефіцієнт довіри,  $\sigma$  – середньоквадратичне відхилення,  $n$  – об'єм вибірки.

## ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ

Обраний метод для екстракції лігніну – лужний гідроліз деревини за використання гідроксиду натрію в якості речовини для екстракції дає змогу встановити раціональний параметр екстракції.

Для виявлення впливу умов проведення процесу екстракції на вихід лігніну було запропоновано використовувати різний час проведення екстракції (45, 60 та 90 хв) та різну концентрацію лугу (1, 5, 10 %).

## РОЗДІЛ 3

### ОТРИМАННЯ БІОПЛАСТИКУ

#### 3.1 Вибір раціональних умов проведення процесу екстракції для найбільшого виходу лігніну

Після проведення дослідження впливу умов проведення процесу екстракції на вихід лігніну (рис.6 – 8) було встановлено, що при використанні 1% розчину NaOH вихід лігніну збільшувався зі збільшенням часу екстракції. У випадку використання 5% розчину NaOH найбільший вихід лігніну відмічається при 90 хв екстракції. При використанні 10% розчину NaOH збільшення часу екстракції призводить до зменшення виходу лігніну.

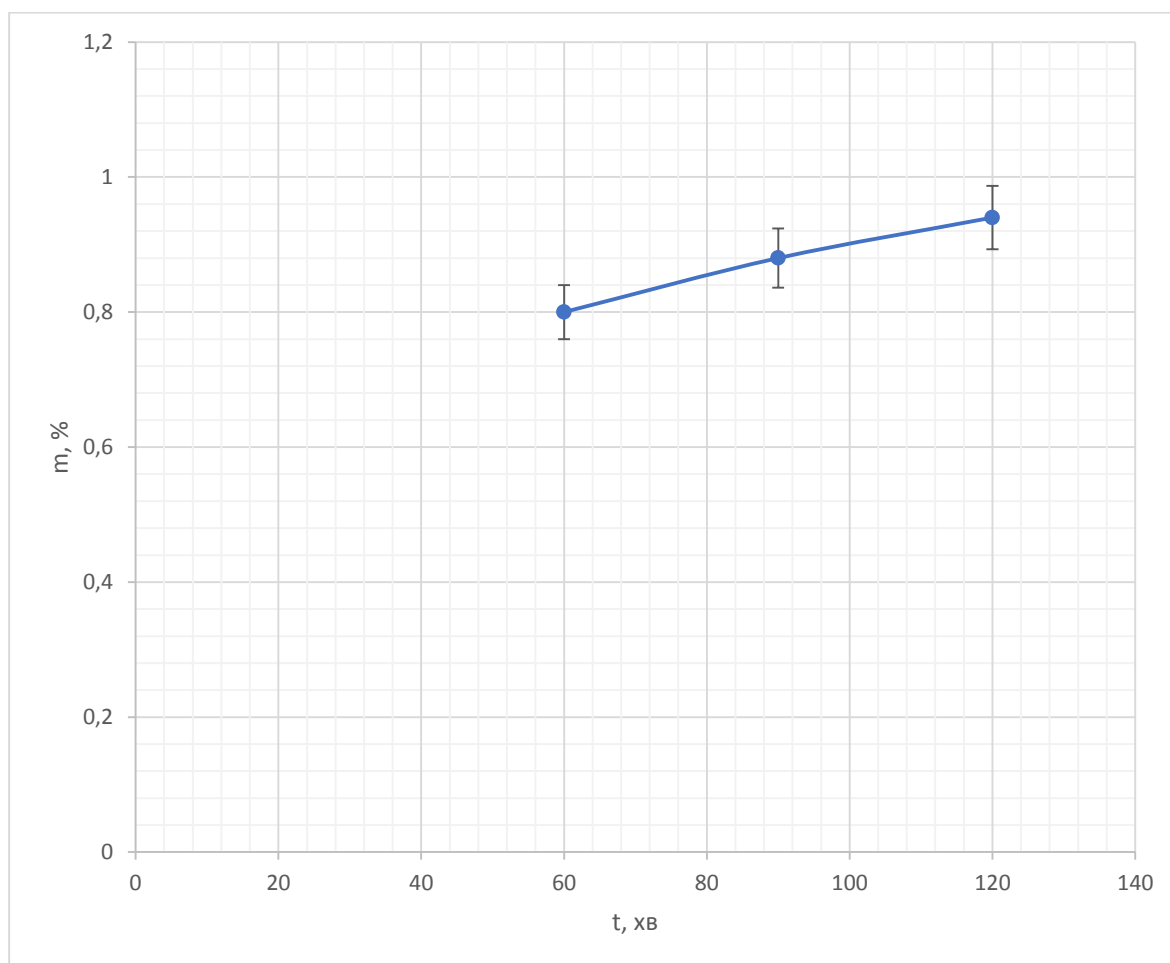


Рис. 6. Залежність виходу лігніну ( $m$ ) від часу ( $t$ ) проведення екстракції при використанні 1% NaOH

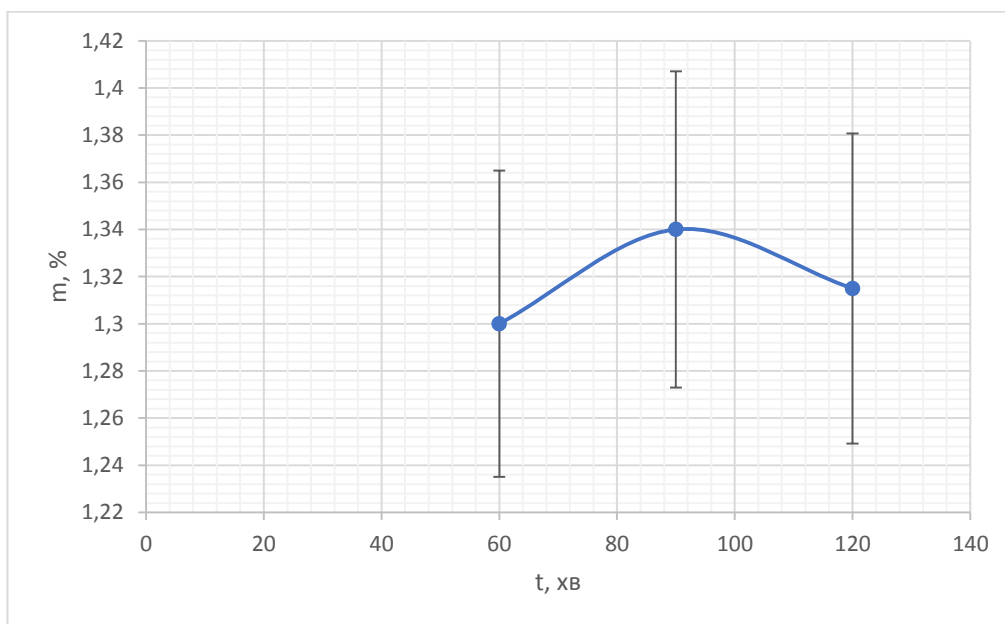


Рис. 7. Залежність виходу лігніну ( $m$ ) від часу ( $t$ ) проведення екстракції при використанні 5% NaOH

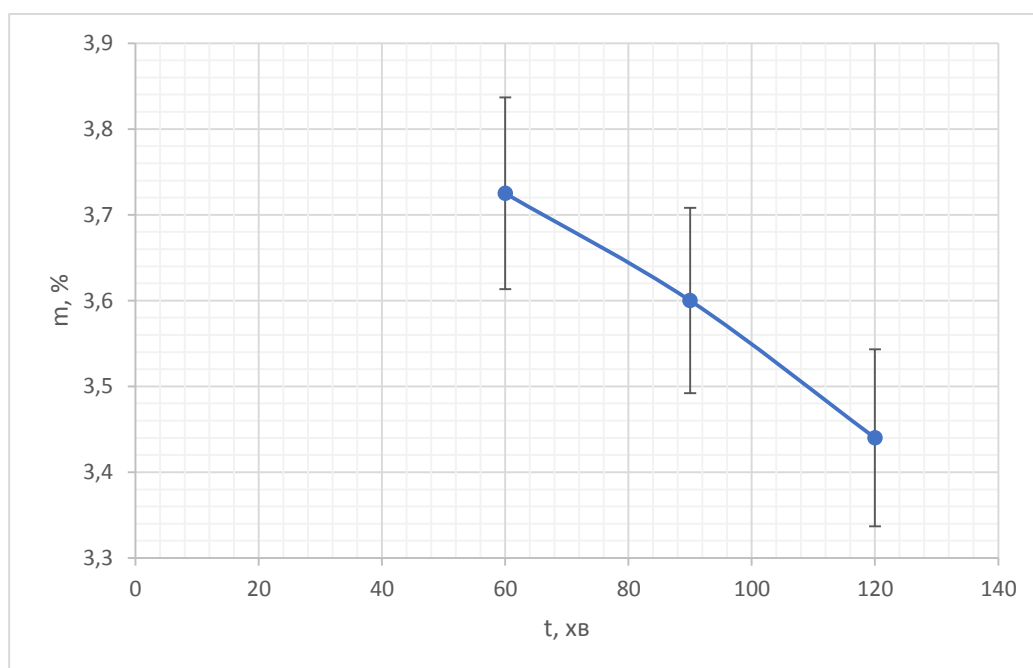


Рис. 8. Залежність виходу лігніну ( $m$ ) від часу ( $t$ ) проведення екстракції при використанні 10% NaOH

Також було встановлено, що  $v$  не залежно від часу проведення екстракції, найбільший вихід лігніну відмічається при використанні 10% розчину NaOH (рис. 9 – 11).

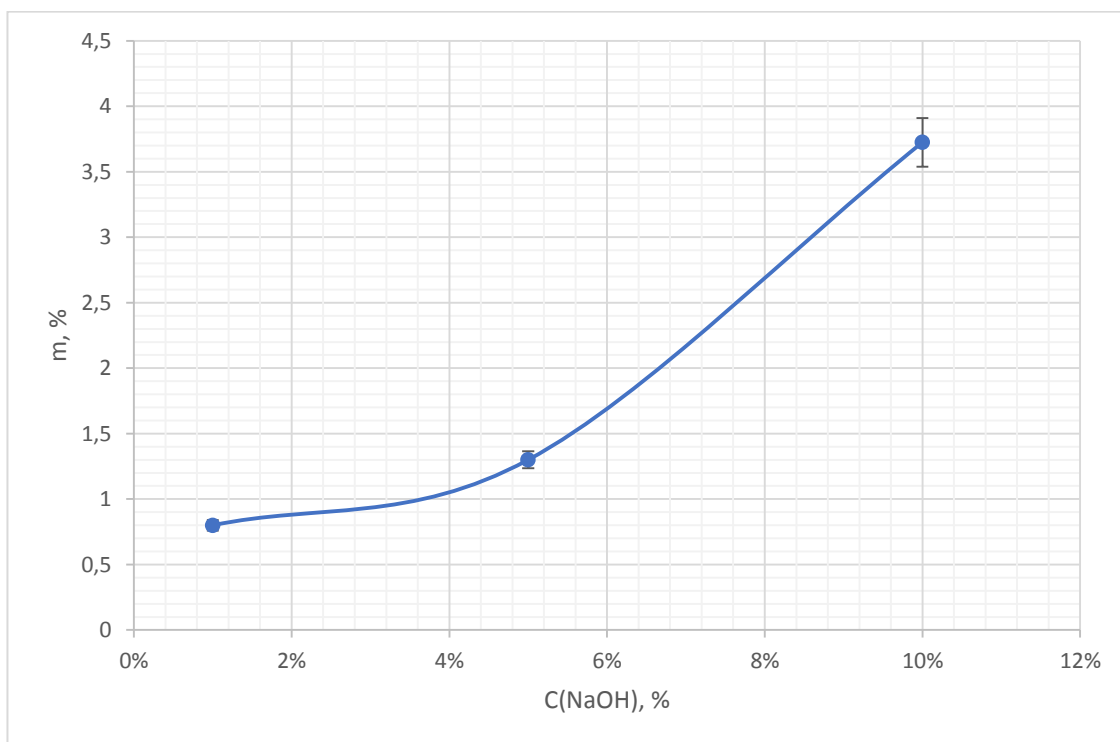


Рис. 9. Залежність виходу лігніну ( $m$ ) від концентрації ( $C$ )  $\text{NaOH}$  при екстракції впродовж 60 хвилин

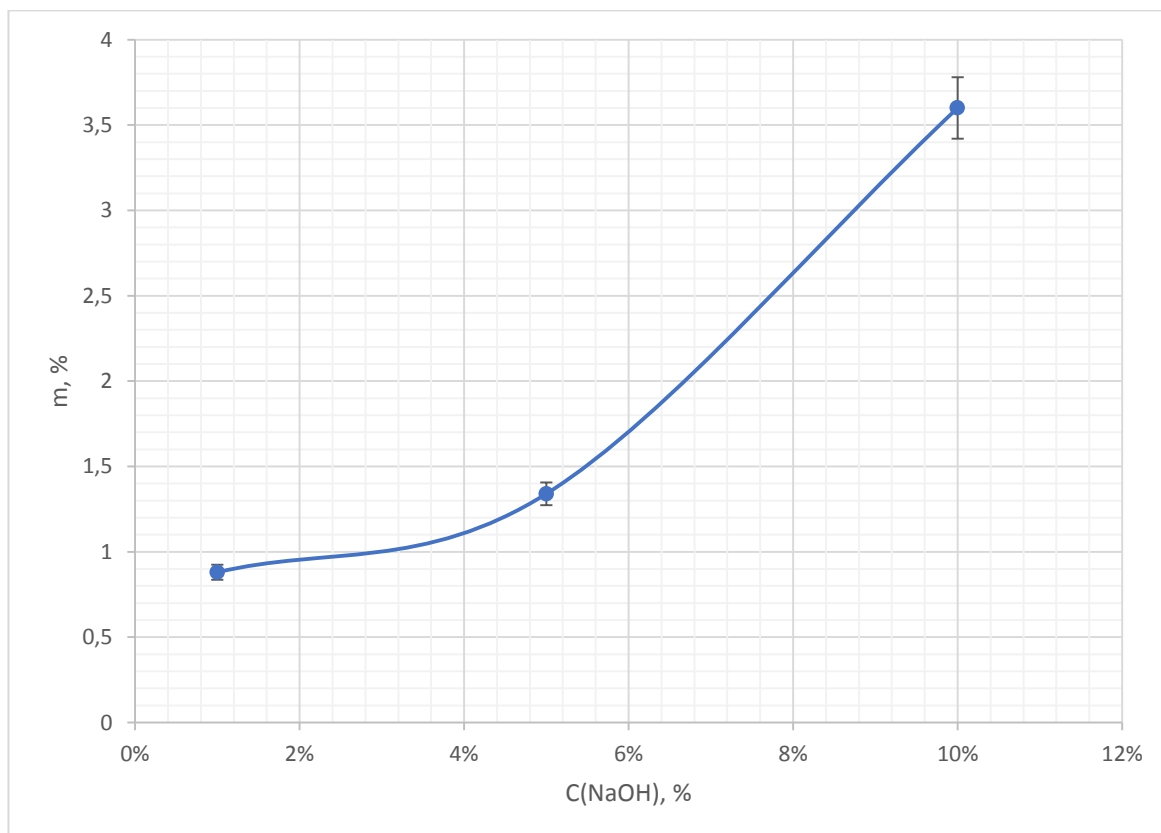


Рис. 10. Залежність виходу лігніну ( $m$ ) від концентрації ( $C$ )  $\text{NaOH}$  при екстракції впродовж 90 хвилин

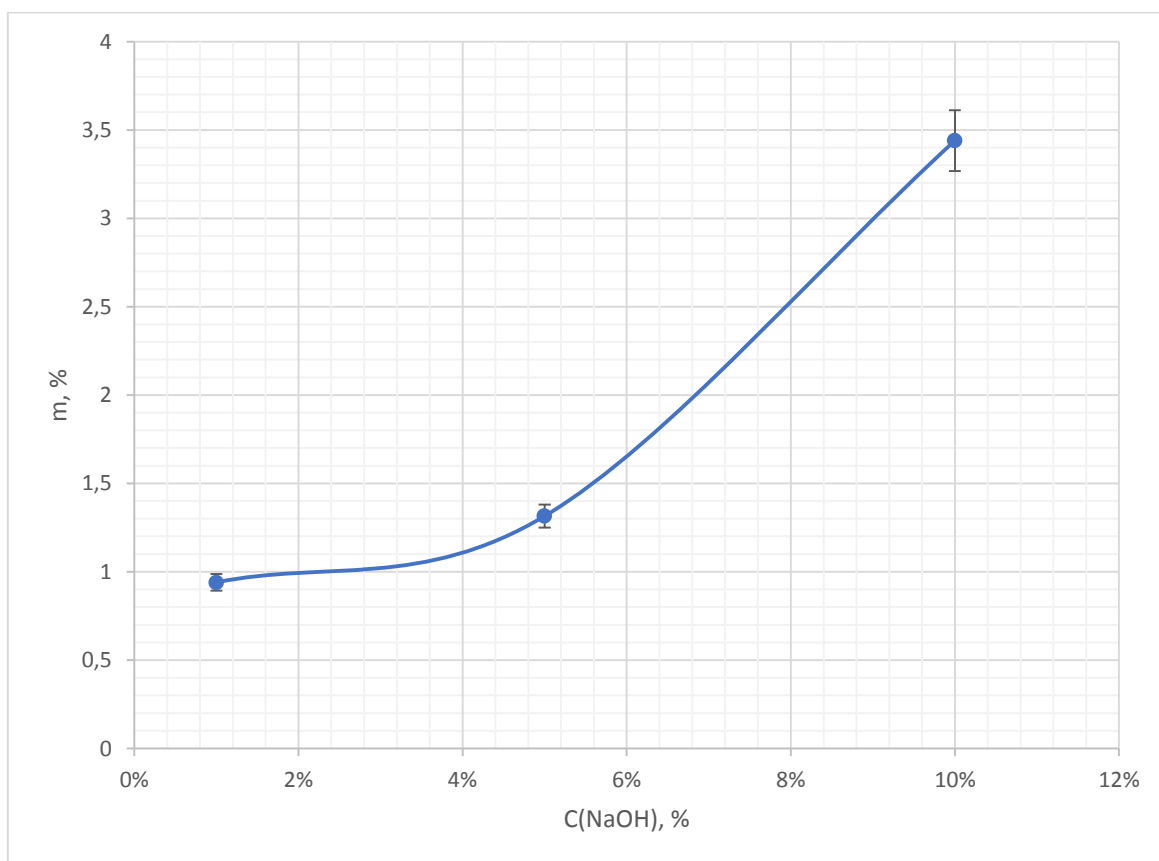


Рис. 11. Залежність виходу лігніну ( $m$ ) від концентрації ( $C$ ) NaOH при екстракції впродовж 120 хвилин

На підставі отриманих даних, було встановлено, що найбільший вихід лігніну досягається при використанні 10% розчину NaOH та часу проведення реакції 60 хвилин. Використання 10% розчину гідроксиду натрію дає змогу зменшити термін процесу та підвищити вихід лігніну у 4,7 раз у порівнянні з концентрацією лугу 1% та у 3 рази у порівнянні з концентрацією лугу 5%.

### 3.2 Отримання біопластику з ПМК та лігніну

На рис. 12 наведено фрагмент технологічної схеми одержання біопластика за використання лігніну та полімолочної кислоти, на якому наведено основні процеси одержання лігніну, основні процеси синтезу полімолочної кислоти та біопластику за використання таких компонентів.

## **ДР 1. Підготовка реактивів**

### **ДР 1.1 Приготування суміші толуол-етанол**

У разі використання сировини, яка не містить у своєму складі віск вводимо стадію виділення воску з сировини. Для приготування суміші толуол-етанол, необхідної для екстракції восків, у змішувач вводимо толуол та етанол у співвідношенні 2:1. Перемішування здійснюється до повної гомогенізації суміші.

### **ДР 1.2 Приготування розчину гідроксиду натрію**

Як було визначено в попередньому підрозділі, найбільший вихід лігніну одержуємо за використання 10% розчину гідроксиду натрію. Для приготування такого розчину беремо у масовому співвідношенні (1:9) луг NaOH (хч) та дистильовану воду. Процес проводять у ємності, яка необхідна для забезпечення виділення лігніну з сировини. Ємність містить мішалку для забезпечення гомогенності розчину. Співвідношення за масою сировина /розчин лугу – 1: 10.

### **ДР 1.3 Приготування розчину соляної кислоти**

Розчин соляної кислоти (18%) отримують шляхом розведення концентрованої соляної кислоти (36%) дистильованою водою у співвідношенні 1:1. Розчин зі змішувача подається на стадії осадження геміцелюлози та лігніну.

## **ДР 2 Підготовка теплоносіїв**

### **ДР 2.1 Підготовка водяної пари**

Для створення насиченої водяної пари використовують парогенератор, в якості нагрівального елементу використовують ТЕНи. Утворена пара направляється на стадії її реалізації .

Температуру та тиск в апараті контролюють за допомогою датчиків.

## **ДР 2.2 Підготовка гарячої води**

Для підігріву води, необхідної для функціонування апарату для очищення лактиду, стадія ТП 5.4, та для проведення процесу полімеризації лактиду сумісно з лігніном, стадія ТП 5.5\*, використовують термостат, який оснащений ТЕНами. В залежності від вимог до температури теплоносія на конкретній стадії, температуру води регулюють до необхідної.

## **ДР 3 Підготовка сировини для екстракції лігніну**

### **ДР 3.1 Сушіння тирси**

Процес висушування тирси проводиться за використання стандартних сушарок до постійної ваги. Суху тирсу направляють на ДР 3.2 для проведення процесу звільнення від восків.

### **ДР 3.2 Вилучення воску з тирси**

Процес виділення з сировини восків проводиться за температури 100 °С в екстракторі з використанням як екстрагенту розчину толуол-етанол, отриманого на ДР 1.1. Тривалість процесу 1 година. Нагрівання середовища здійснюється за використання пари, яка надходить до рубашки екстрактора. Екстрагент пропускають через сировину до одержання знебарвлюваного розчину.

Утворений розчин екстрагентів направляють до ПВ 10, тирсу – до ТП 4.1.

## **ТП 4 Отримання лігніну**

### **ТП 4.1 Екстракція лігніну**

Процес екстракції лігніну відбувається у екстракторі, в який за допомогою шнекового дозатору вносять тирсу з Сосни звичайної з ДР 2.2 (або 2.1) та 10% розчин NaOH з ДР 1.2 у співвідношенні 1: 10 за масою. Екстрактор містить мішалку для забезпечення надходження луку до

сировини. Час проведення екстракції – 60 хвилин. Екстрактор має рубашку, за використання якої здійснюється підігрів сировини до температури 103<sup>0</sup>С. Одержану суміш відфільтровують (ТП 4.2).

#### **ТП 4.2 Фільтрація розчину**

Фільтрацію розчину здійснюють за допомогою вакуумного фільтру, Утворену целюлозу промивають водою до знебарвлення розчину.

Відфільтрований розчин насосом направляють до ТП 4.3, целюлозу, яка утворилася в процесі транспортують гвинтовим конвеєром до ПВ 7.

#### **ТП 4.3 Упарювання розчину лігніну**

Розчин за допомогою насоса направляють до випарного апарату. Для обігріву випарного апарату використовують глуху водяну пару, яка була отримана на стадії ДР 2. Конденсат, що утворився, направляють до ДР 2 з метою генерації теплоносіїв.

Упарювання проводять до зменшення об'єма розчину у 3 рази.

#### **ТП 4.4 Осадження геміцелюлози**

Упарений розчин за допомогою насоса перекачують у ємність, в якій проводять осадження геміцелюлози. У разі використання лігніну, що містить геміцелюлозу цю стадію процесу не проводять. Процес осадження геміцелюлози здійснюють шляхом зниження рН за додавання розчину соляної кислоти (18%), який була отриманий у ДР 1.3, до значення рН 5,5 з наступним додаванням 96 % етанолу у співвідношенні 1: 3 за об'ємом.

Зміну рН відстежують за допомогою рН метра.

За різних видів лігніну (з геміцелюлозою та без) одержуємо біопластик, який повинен відрізнитись за властивостями та терміном біорозкладу.



#### **ТП 4.5 Відділення геміцелюлози**

Геміцелюлозу відділяють від розчину, утвореного на попередній стадії, шляхом центрифугування з наступною промивкою осаду невеликою кількістю води, з метою нейтралізації рН.

Утворений розчин насосом направляють на подальшу переробку для отримання лігніну до ТП 4.6, геміцелюлозу гвинтовим конвеєром – до ПВ 8.

#### **ТП 4.6 Осадження лігніну**

Процес осадження лігніну здійснюється в реакторі з лопатевою мішалкою шляхом зниження рН до 2 – 1,5. За використання розчину соляної кислоти (18%), який був отриманий у ДР 1.3.

Зміну рН відстежують за допомогою рН метра.

Утворений розчин за допомогою насоса направляють до ТП 4.7.

#### **ТП 4.7 Відокремлення лігніну**

Відокремлення лігніну здійснюють за допомогою центрифуги з наступним промиванням осаду з метою нейтралізації рН.

Утворений розчин відводиться до ЗВ-11, лігнін за допомогою скребкового конвеєру – на висушування.

#### **ТП 4.8 Висушування лігніну**

Висушування лігніну здійснюється у аеродинамічному диспергаторі [59].

Одержаний лігнін шнековим транспортером направляється до ТП 6.

### **ТП 5 Синтез полімолочної кислоти**

#### **ТП 5.1 Поліконденсація молочної кислоти**

Для отримання олігомерів молочної кислоти у вакуумний випарний апарат вносять 80% молочну кислоту. Температура проведення реакції – 150 °С, тиск 30 – 50 кПа. Через 90 хв від початку реакції вносять каталізатор (ZnO) в кількості 1,5 % від сухої маси молочної кислоти. Загальний час проведення процесу поліконденсації молочної кислоти – 130 хвилин [60].

Обігрів випарного апарату здійснюють за допомогою глухої пари, отриманої на стадії ДР 2.

Утворений олігомер транспортують насосом до лактидного ректору з метою отримання лактиду-сирцю [61].

### **ТП 5.2 Синтез лактиду-сирцю**

Синтез лактиду-сирцю відбувається на установці для вакуумної перегонки. Процес відбувається при температурі 190 – 220 °С, тиск 8 – 16 кПа та в присутності каталізатору – SnO, маса якого складає 0,01% від кількості олігомерів, які були подані на дану стадію. Тривалість процесу – 150 хвилин [60].

В якості теплоносія використовують насичену водяну пару, утворену на стадії ДР 2.

### **ТП 5.3 Кристалізація лактиду-сирцю**

Утворені в процесі перебігу реакції деполімеризації (ТП 4.2) пари лактиду надходять в холодильник, через сорочку якого прокачують теплоносій, утворений на стадії ДР 2.1 або ТП 4.3, з температурою 110°С, таким чином утворюючи конденсат, який накопичується в приймачі.

Утворений розплав лактиду-сирцю направляють на ТП 5.4 для проведення процесу очищення від сторонніх домішок.

### **ТП 5.4 Очищення лактиду-сирцю від домішок**

Процес очищення лактиду-сирцю здійснюють методом перекристалізації з розплаву.

Установка для перекристалізації лактиду представляє собою вертикальний трубчатий апарат з сорочкою, в нижній частині якого розміщена ґратчаста перегородка, що перешкоджає проскоку твердої фази лактиду в приймачі.

Температуру в трубному просторі апарату регулюють за допомогою термостата і підтримують шляхом подачі в сорочку теплоносія з термостата, отриманого на ДР 2.2, і інертного газу через змієвик, який розміщено в верхній частині апарату.

Лактид-сирець в розплавленому вигляді з температурою  $110^{\circ}\text{C}$ , при закритому вентилі через верхній штуцер апарату заливають в трубний простір апарату.

Після повного заповнення трубного простору лактидом-сирцем, включають подачу теплоносія з термостата в сорочку апарату з температурою  $60^{\circ}\text{C}$ . Після застигання лактид в трубному просторі апарату (через 20 хв після початку подачі теплоносія) створюють вакуум 5,3 кПа, відкривають вентиль, який з'єднує апарат з першим приймачем, в який збирають першу фракцію.

Далі встановлюють програмоване зі швидкістю  $0,2^{\circ}\text{C/хв}$  нагрівання теплоносія в термостаті, включають подачу теплоносія в сорочку і інертного газу в верхню частину апарату з температурою, що дорівнює температурі теплоносія, що подається в сорочку апарату, і до досягнення температури в термостаті, рівній  $96^{\circ}\text{C}$ , рідку фазу, що утворюється в трубному просторі збирають у другий приймач ( $\sim 2.5$  години).

Після досягнення в термостаті температури  $97^{\circ}\text{C}$  темп зростання температури збільшують до  $5^{\circ}\text{C / хв}$ , а розплав, що утворюється в подальшому збирають в третій приймач [62].

Утворений лактид направляють до ТП 5.5 для проведення процесу полімеризації з метою отримання полілактиду. Конденсати з першого і другого приймачів направляють до ТП 5.2 для проведення процесу синтезу лактиду-сирцю.

### **ТП 5.5 Полімеризація лактиду**

Лактид, який був утворений на попередній стадії, та стеариловий спирт у співвідношенні 1000:1 поміщають у реактор з мішалкою, швидкість обертання якої 60 об/хв. Атмосферу в реакторі заміняють азотом. Температуру в реакторі доводять до 190 °С, шляхом подачі нагрітої водяної пари, утвореної на стадії ДР 2.1, в сорочку реактора. Після досягнення 190 °С в систему вводять октилат олова (II) у співвідношенні 1:2000 (до маси лактиду). Тривалість проведення процесу – 2 години [63].

Утворений розплав насосом подають до гранулятора, в якому відбувається процес формування гранул плілактиду.

Утворені гранули полілактиду направляють до ТП 6<sup>1</sup>, ТП 6<sup>2</sup>, ТП 6<sup>3</sup>, ТП6<sup>4</sup>.

### **ТП 5.5\* Полімеризація лактиду сумісно з лігніном [64]**

З метою отримання щепленого полімеру лігніну та ПМК запропоновано провести полімеризацію лактиду з додаванням лігніну до реакційної суміші. Даний вид полімеризації дає змогу відмовитись від важких металів, які були додані до реакційної суміші на стадії ТП 5.5.

Для проведення процесу сумісної полімеризації лігнін, отриманий на стадії ТП 4.8, розчиняють у диметилформаміді (ДМФ) у співвідношенні 1:10 в реакторі з мішалкою, температура в якому підтримується за допомогою теплоносія, отриманого на стадії ДР 2.2, на рівні 60 °С, середовище в реакторі заміняють азотом.

Після розчинення лігніну у ДМФ, в реактор вносять лактид, отриманий на стадії ТП 5.4, та диметиламінопиридин (ДМАП) у співвідношенні до маси розчину лігніну у ДМФ 3:11 та 7:100 відповідно. Середовище реактора дегазують у вакуумі/азоті протягом 1 години. Після чого температуру в реакторі підвищують до 80 °С за допомогою теплоносія, отриманого на стадії ДР 2.2, і проводять процес полімеризації протягом 24 годин.

Після проведення процесу полімеризації, утворену суміш охолоджують шляхом подачі холодної води в сорочку реактора з наступним осадженням у деіонізованій воді. Утворений полімер промивають толуолом та подають на центрифугування. Процес повторюють тричі.

Отриманий полімер висушують при 50 °С під вакуумом до постійної ваги. Висушений полімер направляють до ТП 6<sup>3</sup>.

#### **ТП 6<sup>1</sup> Синтез біопластику з полілактиду та лігніну з воском та одержання полімерної плівки**

Полілактид, отриманий на ТП 5.5, у реакторі з мішалкою розчиняють у хлороформі (1:20) з подальшим додаванням 10% (від маси полілактиду) лігніну, отриманого на стадії ТП 4.8, [30, 65]. Перемішування суміші здійснюють протягом 3 годин.

Полімерну плівку готують методом лиття розчину.

Для лиття плівки утворений розчин полімеру в розчиннику наноситься на рухомий металевий пояс з гладкою поверхнею. Вологі плівки вирівнюються на поясі перед входом в зону сушіння, в якій підтримується температура 50 °С, час перебування плівки в зоні сушіння – 8 годин [66].

На останньому етапі суху плівку видаляють (очищають) від пояса, який повертається назад до станції покриття.

Утворену плівку направляють на склад для подальшої реалізації. Пари розчинника конденсуються в конденсорі і направляють до ПВ 9 для регенерації.

### **ТП 6<sup>2</sup> Синтез біопластику з полілактиду та лігніну без воску та одержання полімерної плівки**

У випадку використання лігніну без воску технологія залишається аналогічною стадії ТП 6<sup>1</sup>.

Відмінність полягає у зниженні часу біодеструкції у плівки, отриманої за даним втіленням [67].

### **ТП 6<sup>3</sup> Синтез біопластику за використання лігніну з геміцелюлозою**

У випадку використання лігніну з геміцелюлозою технологія залишається аналогічною стадії ТП 6<sup>1</sup>.

Відмінність полягає в тому, що вміст геміцелюлози у кінцевому продукту впливає на здатність плівки до біорозкладу. Так, полімерна плівка, яка містить у своєму складі геміцелюлозу швидше піддається процесу деструкції [68].

### **ТП 6<sup>4</sup> Синтез біопластику з лігніну, який щеплено з лактидом**

У випадку використання лігніну, щепленого з лактидом технологія є аналогічною до стадії ТП 6<sup>1</sup>, тільки замість лігніну використовують лігнін, щеплений з лактидом, процес перемішування суміші здійснюють протягом 10 годин, висушування плівки здійснюють при 50 °C під вакуумом протягом 24 годин [64].

Головна відмінність утвореної плівки – кращі механічні властивості, за рахунок утворення більш однорідної системи, порівняно із плівкою, отриманої на стадії ТП 6<sup>1</sup> [64].

### **ПВ 7 Сушіння целюлози**

Целюлоза, що утворилася на стадії ТП 4.2, висушується за використання стандартних сушарок до постійної ваги.

Висушена целюлоза фасується у мішки на 50 кг, які відвантажуються на склад з метою подальшої реалізації.

### **ПВ 8 Сушіння геміцелюлози**

Геміцелюлоза, яка утворилася на стадії ТП 4.5, висушується за використання стандартних сушарок до постійної ваги.

Висушена геміцелюлоза фасується у мішки на 50 кг, які відвантажуються на склад з метою подальшої реалізації.

### **ПВ 9 Регенерація розчинника**

Розчинник, утворений на стадії ТП 6, конденсують у конденсорі і подають на дистиляційну колонку для проведення процесу очищення від сторонніх домішок. Температура кипіння розчинника – 61,2 °С.

### **ПВ 10 Регенерація суміші толуол-етанол**

Розчин, утворений на стадії ДР 3.2, подають на дистиляційну колонку для проведення процесу відділення восків і розділення суміші на толуол та етанол. Температура кипіння толуолу 110,6 °С, етанолу – 78,37 °С.

Розділені розчинники повертають в технологічний процес на стадію ДР1.1., воски фасують в хімічно стійкі бочки об'ємом 2,5 м<sup>3</sup>.

### **ЗВ 11 Нейтралізація розчину**

Розчин, якій утворився на стадії ТП 4.7, нейтралізують гашеним вапном.

Нейтралізовані стоки направляють в каналізацію для подальшої переробки.

## ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ

Встановлено, що найбільший вихід лігніну спостерігається за його екстракції з сировини 10% розчином гідроксиду натрію, термін екстракції - 60 хв.

Запропоновано технологічну схему отримання біопластику полімолочною кислотою за використання різних видів лігніну (лігнін звільнений від восків, лігнін з геміцелюлозою, лігнін без геміцелюлози та лігніну, щепленого з лактидом).

За літературними джерелами у випадку використання лігніну, звільненого від восків, та лігніну з геміцелюлозою для створення біопластику характерно зменшення терміну біодеструкції, ніж при використанні лігніну з воском. При використанні лігніну, щепленого з лактидом, – кращі механічні властивості матеріалу за рахунок однорідної гомогенізації полімерної суміші, порівняно із полімером, одержаним з лігніну, який містить віск.



## ВИСНОВКИ

Сучасна екологічна ситуація обумовлює зростаючий інтерес до біопластиків як до альтернативи існуючим традиційним пластмасам. З метою зниження собівартості виробництва біопластиків було запропоновано використовувати лігнін, який утворюється як відхід виробництва різних галузей промисловості.

1. На основі аналізу літературних джерел було встановлено:

- для біопластика, що містить лігнін і біорозкладається, найкращою полімерною матрицею є полімолочна кислота.
- тип лігніну впливає на властивості біопластика, найкращі властивості полімерної плівки досягаються за використання лужного лігніну.

2. Визначено параметри екстракції лігніну з сировини за використання методу лужної варки, максимальний вихід спостерігається за використання 10% розчину гідроксиду натрію, при терміні процесу 60 хвилин, температура 103 °С, що на 366 та 187 % більше, ніж за використання розчинів концентрації 1 та 5%, відповідно. При збільшенні терміну процесу вихід лігніну зменшується.

3. На основі літературного огляду існуючих технологій та отриманих експериментальних даних було розроблено технологічну схему процесу отримання біопластику з різних модифікацій лігніну (лігнін звільнений від восків, лігнін з геміцелюлозою, лігнін без геміцелюлози та лігніну, щепленого з лактидом) та полімолочної кислоти.

## ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. Brooks, A. L., Wang, S., Jambeck, J. R. The Chinese import ban and its impact on global plastic waste trade. *Science Advances*. 2018. Vol. 4, No. 6. С. 1–8.
2. Karan, H., Funk, C., Grabert, M., та ін. Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy. *Trends in Plant Science*. 2019. Vol. xx. С. 1–13.
3. О. І. Повзун, С. В. Подкопаєв, С. О. Вірич, Т. В. Горячева, С. Г. Д. УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ПОЛІМЕРНОГО ТА ЛІСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА У ДОРОЖНЬОМУ БУДІВНИЦТВІ. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2013. Vol. 53, No. 9. С. 1689–1699.
4. Krutov, S. M., Voznyakovskii, A. P., Gordin, A. A., та ін. Environmental problems of wood biomass processing. Waste processing lignin. *Russian Journal of General Chemistry*. 2015. Vol. 85, No. 13. С. 2898–2907.
5. Dewangan, R., Sharma, A. K., Kumar, N., та ін. In-vitro biocompatibility determination of bladder acellular matrix graft. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*. 2012. Vol. 25, No. 4. С. 161–171.
6. RespirTek. Biodegradability Testing - RespirTek, Inc. / 2017.
7. Odegard, I., Nusselder, S., Roos Lindgreen, E., та ін. Biobased Plastics in a Circular Economy Policy - Policy suggestions for biobased and biobased biodegradable plastics. *Ce Delft*. 2017. С. 136.
8. Velmurugan, R., Incharoensakdi, A. Nanoparticles and Organic Matter: Process and Impact: *Nanomaterials in Plants, Algae, and Microorganisms*. Elsevier Inc., 2018. 407–428с.
9. Dutta, S. Lignin Deconstruction: Chemical and Biological Approaches: *Sustainable Catalytic Processes*. Elsevier B.V., 2015. 125–155с.
10. Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., та ін. Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiology*. 2010. Vol. 153, No. 3. С. 895–905.
11. Canetti, M., Bertini, F., Chirico, A. De, та ін. Thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin. *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol. 91, No. 3. С. 494–498.

12. Canetti, M., Bertini, F. Supramolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites. *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67, No. 15–16. C. 3151–3157.
13. Kadla, J. F., Kubo, S. Lignin-based polymer blends: Analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004. Vol. 35, No. 3. C. 395–400.
14. Sen, S., Patil, S., Argyropoulos, D. S. Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. 2015. C. 4862–4887.
15. Bertini, F., Canetti, M., Cacciamani, A., та ін. Effect of ligno-derivatives on thermal properties and degradation behavior of poly(3-hydroxybutyrate)-based biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2012. Vol. 97, No. 10. C. 1979–1987.
16. Lee, H. J., Lee, H. K., Lim, E., та ін. Synergistic effect of lignin/polypropylene as a compatibilizer in multiphase eco-composites. *Composites Science and Technology*. 2015. Vol. 118. C. 193–197.
17. Park, S. Y., Kim, J.-Y., Youn, H. J., та ін. Utilization of lignin fractions in UV resistant lignin-PLA biocomposites via lignin-lactide grafting. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019.
18. Saake, B., & Lehnen, R. *Lignin* / 2007.
19. Abdelaziz, O. Y., Brink, D. P., Prothmann, J., та ін. Biological valorization of low molecular weight lignin. *Biotechnology Advances*. 2016. Vol. 34, No. 8. C. 1318–1346.
20. Jablonsky, M., Andrea, S., Haz, A. Lignin , potential products and their market value. 2015. No. December.
21. Boelens, R., Es, D. S. Van, Grisel, R. J. H., та ін. New insights into the structure and composition of technical lignins : a comparative characterisation study †. 2016.
22. Chung, H., Washburn, N. R. 2 Extraction and Types of Lignin: *Lignin in Polymer Composites*. Elsevier Inc., 2016. 13–25c.

23. Aadil, K. R., Barapatre, A., Jha, H. Synthesis and characterization of Acacia lignin-gelatin film for its possible application in food packaging. *Bioresources and Bioprocessing*. 2016. Vol. 3, No. 1.
24. Zhang, Y., Zhou, S., Fang, X., та ін. Renewable and flexible UV-blocking film from poly(butylene succinate) and lignin. *European Polymer Journal*. 2019. Vol. 116. C. 265–274.
25. Jin Huang, S. F. and L. G. Lignin-Modified Thermoplastic Materials: Lignin Chemistry and Applications: / за ред. L. G. Jin Huang, Shiyu Fu. 2019.
26. Sadeghifar, H., Cui, C., Argyropoulos, D. S. Toward Thermoplastic Lignin Polymers . Part 1 . Selective Masking of Phenolic Toward Thermoplastic Lignin Polymers . Part 1 . Selective Masking of Phenolic Hydroxyl Groups in Kraft Lignins via Methylation and Oxypropylation Chemistries. 2012. No. January.
27. Weihua, K., He, Y., Asakawa, N., та ін. Effect of Lignin Particles as a Nucleating Agent on Crystallization of Poly ( 3-hydroxybutyrate ). 2004.
28. Ouyang, W., Huang, Y., Luo, H., та ін. Poly(Lactic Acid) Blended with Cellulolytic Enzyme Lignin: Mechanical and Thermal Properties and Morphology Evaluation. *Journal of Polymers and the Environment*. 2012. Vol. 20, No. 1. C. 1–9.
29. Gordobil, O., Egüés, I., Llano-Ponte, R., та ін. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 108.
30. Gordobil, O., Egüés, I., Labidi, J. Modification of Eucalyptus and Spruce organosolv lignins with fatty acids to use as filler in PLA. *Reactive and Functional Polymers*. 2016. Vol. 104. C. 45–52.
31. Mousavioun, P., George, G. A., Doherty, W. O. S. Environmental degradation of lignin / poly ( hydroxybutyrate ) blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2012. Vol. 97, No. 7. C. 1114–1122.
32. Kai, D., Chong, H. M., Chow, L. P., та ін. Strong and biocompatible lignin /poly (3-hydroxybutyrate) composite nanofibers. *Composites Science and*

- Technology. 2018. Vol. 158. C. 26–33.
33. Kovalcik, A., Machovsky, M., Kozakova, Z., та іН. Designing packaging materials with viscoelastic and gas barrier properties by optimized processing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with lignin. *Reactive and Functional Polymers*. 2015. Vol. 94. C. 25–34.
  34. Huang, J. STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALKALINE LIGNIN-FILLED POLY (BUTYLENE SUCCINATE) PLASTICS. 2011. No. January.
  35. Pucciariello, R., Auria, M. D. Lignin / Poly ( e-Caprolactone ) Blends with Tuneable Mechanical Properties Prepared by High Energy Ball-Milling Lignin / Poly ( e -Caprolactone ) Blends with Tuneable Mechanical Properties Prepared by High Energy Ball-Milling. 2010. No. September 2014. C. 2010–2014.
  36. El-Zawawy, W. K., Ibrahim, M. M., Belgacem, M. N., та іН. Characterization of the effects of lignin and lignin complex particles as filler on a polystyrene film. *Materials Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 131, No. 1–2. C. 348–357.
  37. Sameni, J., Jaffer, S. A., Sain, M. Thermal and mechanical properties of soda lignin/HDPE blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. Vol. 115, No. September. C. 104–111.
  38. Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., та іН. Physical properties of straw lignin-based polymer blends. *Polymer*. 2004. Vol. 45, No. 12. C. 4159–4169.
  39. Jayaramudu, T., Ko, H. U., Kim, H. C., та іН. Adhesion properties of poly(ethylene oxide)-lignin blend for nanocellulose composites. *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 156, No. August 2018. C. 43–50.
  40. Hilburg, S. L., Elder, A. N., Chung, H., та іН. A universal route towards thermoplastic lignin composites with improved mechanical properties. *Polymer*. 2014. Vol. 55, No. 4. C. 995–1003.
  41. Dörrstein, J., Scholz, R., Schwarz, D., та іН. Effects of high-lignin-loading on thermal, mechanical, and morphological properties of bioplastic composites. *Composite Structures*. 2018. Vol. 189. C. 349–356.

42. Verdolotti, L., Oliviero, M., Lavourgna, M., та ін. On revealing the effect of alkaline lignin and ammonium polyphosphate additives on fire retardant properties of sustainable zein-based composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 134. C. 115–125.
43. Duval, A., Molina-Boisseau, S., Chirat, C. Comparison of Kraft lignin and lignosulfonates addition to wheat gluten-based materials: Mechanical and thermal properties. *Industrial Crops and Products*. 2013. Vol. 49. C. 66–74.
44. Arancibia, M. Y., López-Caballero, M. E., Gómez-Guillén, M. C., та ін. Release of volatile compounds and biodegradability of active soy protein lignin blend films with added citronella essential oil. *Food Control*. 2014. Vol. 44. C. 7–15.
45. Wu, R. L., Wang, X. L., Li, F., та ін. Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid. *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100, No. 9. C. 2569–2574.
46. Miranda, C. S., Ferreira, M. S., Magalhães, M. T., та ін. Starch-based Films Plasticized with Glycerol and Lignin from Piassava Fiber Reinforced with Nanocrystals from Eucalyptus. *Materials Today: Proceedings*. 2015. Vol. 2, No. 1. C. 134–140.
47. Kaewtatip, K., Thongmee, J. Effect of kraft lignin and esterified lignin on the properties of thermoplastic starch. *Materials and Design*. 2013. Vol. 49. C. 701–704.
48. Jaganathan, G., Manivannan, K., Lakshmanan, S., та ін. Fabrication and characterization of *Artocarpus heterophyllus* waste derived lignin added chitosan biocomposites for wound dressing application. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2018. Vol. 10, No. March. C. 27–32.
49. Shankar, S., Reddy, J. P., Rhim, J. W. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015. Vol. 81. C. 267–273.

50. Chauhan, M., Gupta, M., Singh, B., та ін. Effect of functionalized lignin on the properties of lignin-isocyanate prepolymer blends and composites. *European Polymer Journal*. 2014. Vol. 52, No. 1. С. 32–43.
51. Reddy, N., Salam, A., Yang, Y. Effect of Lignin on the Heat and Light Resistance of Lignocellulosic Fibers. 2007. С. 458–466.
52. Ravishankar, K., Venkatesan, M., Desingh, R. P., та ін. Biocompatible hydrogels of chitosan-alkali lignin for potential wound healing applications. *Materials Science and Engineering C*. 2019. Vol. 102. С. 447–457.
53. Alexy, P., Кас, F., Urgelova, E. Effect of blending lignin biopolymer on the biodegradability of polyole ® n plastics. 2001. Vol. 80. С. 601–607.
54. Aadil, K. R., Barapatre, A., Sahu, S., та ін. Free radical scavenging activity and reducing power of *Acacia nilotica* wood lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014. Vol. 67. С. 220–227.
55. Jensen, W. B. The origin of the Soxhlet extractor. *Journal of Chemical Education*. 2007. Vol. 84, No. 12. С. 1913–1914.
56. Dinh Vu, N., Thi Tran, H., Bui, N. D., та ін. Lignin and Cellulose Extraction from Vietnam's Rice Straw Using Ultrasound-Assisted Alkaline Treatment Method. *International Journal of Polymer Science*. 2017. Vol. 2017.
57. Margin of error: *Journal of Cell Science*.
58. Gooch, J. W. Confidence Interval: *Encyclopedic Dictionary of Polymers*.
59. «Парматех», Н. Сушка гидролизного лигнина: URL:  
<https://www.parmatech.org/sushka-gidroliznogo-lignina.html>(дата звернення: 11.05.20).
60. А.В. Яркова, В.Т. Новиков, А.А. Шкарин, Ю. Е. П. СИНТЕЗ ЛАКТИДА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2014. Vol. 57. С. 66–68.
61. Patent, U. S., Gruber, I. P. R., Paul, S., та ін. United States Patent (19). 1993. No. 19.

62. СПОСОБ ОЧИСТКИ L-ЛАКТИДА: Российская Федерация. Козловский Роман, Коноплев Игорь, Варламова Елена, Староверов Дмитрий, Чернышев Денис, К., Михаил, Сафронов Вадим, Я. А.; опубл 2017, .
63. Sawai, K., Sawai, H., Mimitsuka, T., та ін. Method for producing lactic acid and method for producing polylactic acid. 2010. Vol. 2010, No. 12.
64. Liu, R., Dai, L., Hu, L. Q., та ін. Fabrication of high-performance poly(L-lactic acid)/lignin-graft-poly(D-lactic acid) stereocomplex films. *Materials Science and Engineering C*. 2017. Vol. 80. С. 397–403.
65. Hossain, K. M. Z., Felfel, R. M., Ogbilikana, P. S., та ін. Single Solvent-Based Film Casting Method for the Production of Porous Polymer Films. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2018. Vol. 303, No. 4. С. 1–7.
66. Colloid, P., Æ, P. S. Æ. V. *Progress in Colloid & Polymer Science: Progress in Colloid & Polymer Science*. 1978.
67. Qi, G., Peng, F., Xiong, L., та ін. Extraction and characterization of wax from sugarcane bagasse and the enzymatic hydrolysis of dewaxed sugarcane bagasse. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*. 2017. Vol. 47, No. 3. С. 276–281.
68. Hansen, N. M. L., Plackett, D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. *Biomacromolecules*. 2008. Vol. 9, No. 6. С. 1493–1505.